

**Tribologische und elektrochemische Untersuchungen an
lichtbogendrahtgespritzten Beschichtungen aus nichtrostendem Stahl für
die Zylinderlaufbahnen von PKW-Dieselmotoren**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Benjamin Happek

aus

Bochum

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Alfons Fischer

Prof. Dr.-Ing. Michael Pohl

Tag der mündlichen Prüfung: 26.08.2015

Danksagung

Der Großteil dieser Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand bei der Daimler AG am Forschungs- und Entwicklungsstandort Ulm im Zeitraum September 2011 bis Februar 2015. Die universitäre Betreuung erfolgte am Lehrstuhl für Werkstofftechnik am Institut für Technologien der Metalle der Universität Duisburg-Essen.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. A. Fischer für die Betreuung und die vielen Gelegenheiten des Austauschs. Sein fachlicher Rat und die Möglichkeit, mehrmals an der Universität Duisburg-Essen Untersuchungen durchführen zu können, haben mir sehr geholfen. Für die freundliche Hilfe in und aus Duisburg bedanke ich mich herzlich bei Birgit Gleising, Sedat Güler, Bojan Mitevski, Heike Rosum, Priska Stemmer, Daniel Stickel und Dajana Valenta.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Pohl bedanke ich mich für die guten Diskussionen zum Thema und meine Zeit als studentischer Mitarbeiter und wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Werkstoffe, Werkstoffprüfung an der Ruhr-Universität Bochum. Ich erinnere mich gerne daran zurück.

Ohne die Unterstützung meiner ehemaligen Kolleginnen und Kollegen bei der Daimler AG wäre diese Arbeit nicht gelungen. Dr.-Ing. Thomas Behr, Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Füßer, Dr. rer. nat. Karl Holdik und Manuel Michel danke ich für ihre große Unterstützung und die Bereitstellung aller für diese Arbeit wichtigen Mittel. Bei den LDS-Beschichtungen haben mir insbesondere Johannes König und Oliver Methner geholfen - die Arbeit im Beschichtungslabor hat mir viel Freude bereitet. Für die Planung der SRV-Versuche und die zahlreichen guten Diskussionen danke ich Petra Wölfe. Guntmar Schulz spreche ich für seine Unterstützung bei den RRV-Untersuchungen und viele andere Hilfestellungen meinen Dank aus. Dr. rer. nat. Manuela Reichelt hat mich bei der Auswertung der TEM-Beugungsbilder unterstützt, wofür ich ihr sehr danke. Markus Nenzel und Daniel Schwenkedel halfen mir bei der Durchführung der Motorversuche. Einen großen Dank richte ich an Dr.-Ing. Mareike Hahn. Ihr fachlicher Rat und die vielen hilfreichen Diskussionen waren sehr wertvoll für mich. Herbert Hübner danke ich für die hervorragende geleistete Arbeit in der Metallographie.

In diese Arbeit sind Ergebnisse aus studentischen Abschlussarbeiten eingeflossen. Hier danke ich Andreas Ströbele, Daniel Schwenkedel und Franziska Spaetling für ihr großes Engagement.

Meinen lieben Eltern danke ich für ihre Unterstützung im Studium und während meiner Promotion. Ihnen sei diese Arbeit gewidmet. Meinem guten Freund Dennis M. Barmann danke ich für das Lektorat. Meiner Frau Juyeong danke ich nicht nur für unseren Sohn Leon, sondern auch für ihre Geduld und den Rückhalt, den sie mir gegeben hat.

Suwon, im Mai 2015

Benjamin Happek

Kurzfassung

Zur Gewichts- und Verbrauchsreduzierung moderner PKW-Verbrennungsmotoren mit Aluminium-Silizium-Kurbelgehäusen werden seit einigen Jahren erfolgreich thermische Spritzschichten als Zylinderlaufflächen eingesetzt. In Großserienanwendungen ist hier insbesondere das Lichtbogendrahtspritzen aufgrund seiner Wirtschaftlichkeit und Prozessstabilität ein häufig eingesetztes Verfahren. Neben einer verminderten Laufbahnreibung, die aus einer Honung geringer Rauheit und der Wirkung einer isotropen Oberflächenporosität als Schmierölreservoir resultiert, erlaubt der Verzicht schwerer Graugussbuchsen eine Bauraumreduzierung der beschichteten Aggregate und damit verbesserte Möglichkeiten des Downsizings. Auch aus tribologischer Sicht weisen thermische Spritzschichten aus niedriglegiertem Stahl ein hervorragendes Verhalten bezüglich des Laufbahnverschleißes auf. Die herausragenden Eigenschaften dieser Schichten rühren dabei von ihrer Mikrostruktur her. Aufgrund der extrem hohen Abkühlrate des Materials im Lichtbogenprozess erstarren diese Schichten mit einem ultrafeinkristallinen Gefüge mit Anteilen nanokristalliner Körner. Die damit verbundenen Vorteile sind eine höhere Festigkeit bei gesteigerter Duktilität und ein erhöhter Verschleißwiderstand gegenüber grobkörnigerem Vergleichsmaterial.

Kommende Motorgenerationen werden weiter in ihrem Kraftstoffverbrauch optimiert, was unter anderem eine Steigerung der Zünddrücke und damit eine Erhöhung der thermisch-mechanischen Belastung des Kurbelgehäuses nach sich zieht. Aus diesem Grund sollen neue Laufbahnbeschichtungen für die Anwendung im Prozess des Lichtbogendrahtspritzens entwickelt werden, die diesen künftigen Anforderungen entsprechen. Eine weitere Herausforderung stellen Kraftstoffqualitäten dar, die erhöhte Anteile an Schwefel enthalten oder biologischen Ursprungs sind. Schwefel greift insbesondere bei der Abgasrückführung in Form von schwefliger Säure und Schwefelsäure die Zylinderlaufflächen an, wenn der Wassertaupunkt unterschritten wird und Kondensate die Oberfläche benetzen. Biokraftstoffe sind aufgrund ihres erhöhten Ethanolanteils hygroskopisch und dafür bekannt, Metalle wie Aluminium und Kupfer durch Alkoholkorrosion stark zu schädigen. Neu entwickelte Spritzschichten sollen nicht nur einen erhöhten Verschleißwiderstand aufweisen, sondern auch den korrosiven Abgaskondensaten aus schwefelhaltigem Kraftstoff und der Einwirkung von Biokraftstoffen standhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Güten nichtrostender Stahldrähte mittels Lichtbogendrahtspritzen auf Aluminium-Silizium- und Graugusssubstrat gespritzt. Im ersten Schritt sollte die Mikrostruktur der Spritzschichten mittels geeigneter Methoden charakterisiert werden. Ausgewählte Schichten wurden darauffolgend in zwei verschiedenen Varianten mit unterschiedlichen Endbearbeitungskräften gehont. Der Einfluss der Honung wurde mittels elektronenmikroskopischer Methoden, Röntgenbeugung und instrumentierter Eindringprüfung erörtert. Eine Bestimmung des Verschleißverhaltens gehonter Zylinderlaufbahnsegmente erfolgte in einem Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer im Gleitverschleiß gegen Serien-Kolbenringsegmente. Die Korrosionsbeständigkeit der Spritzschichten ist unter anderem mittels potentiodynamischer Polarisation im Vergleich zu Vollmaterial untersucht worden. Eine Erörterung der Verschleiß- und Korrosionsmechanismen sollte die Auswirkungen von Mikrostruktur und Defektzustand der Spritzschichten aufzeigen. Eine abschließende Bewertung der Laufbahnreibung erfolgte im Rotations-Reib-Verschleiß-Tribometer und im geschleppten Motorversuch.

Abstract

Environmentally and economically motivated regulations for CO₂ emissions of passenger cars lead to broad activities in automotive engineering to further reduce fuel consumption. Downsizing concepts in combination with increasing ignition pressures in future combustion engines demand improved mechanical and tribological properties for cylinder liner and piston ring materials. Thermally sprayed, low-alloyed Fe-base coatings as cylinder liner surfaces now form the focus of future crankcase developments. In addition to mild steels, high-alloyed ones are also of interest for developing cylinder liner coatings with enhanced tribological properties.

Another challenge for modern combustion engines are fuel qualities with elevated levels of sulfur or of biological origin. Sulfur reaches the cylinder liner surface by exhaust gas recirculation as sulfurous and sulfuric acid if the water dew point is undershot. Biofuels are hygroscopic due to their increased ethanol content and known to harm metals such as aluminum and copper by alcoholate corrosion. In addition to an increased wear resistance, newly developed spray coatings should also withstand corrosive gas condensates of sulfur-containing fuel and the effects of biofuels.

In this work, different grades of stainless steel wires were sprayed by means of Twin Wire Arc Spraying (TWAS) onto an aluminum and cast iron substrate with different spray distances. The microstructure of the spray coatings was investigated using suitable methods. Selected coatings were honed in two variations with different applied forces in the finishing process. The influence of honing was discussed by electron microscopy, X-ray diffraction and instrumented indentation testing. The tribological behavior of these coatings was investigated by means of a reciprocating sliding wear apparatus. The counterbodies were chromium-plated piston ring segments reinforced with embedded microdiamonds. The test parameters were chosen to mimic the conditions of top and bottom dead center of a passenger car combustion engine with respect to temperature, sliding speed, and state of lubrication. The corrosion resistance of the sprayed coatings has been investigated by means of potentiodynamic polarization and was compared to bulk material. A discussion of the wear and corrosion mechanisms should demonstrate the influence of microstructure and defect state of the spray coatings. An evaluation of friction was carried out in a rotational friction tribometer and by drag measurements.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Herausforderungen bei der Entwicklung von Verbrennungsmotoren	1
2	Stand der Technik	5
2.1	Das tribologische System Kolben-Kolbenring-Zylinderlaufbahn	5
2.1.1	Zylinderlauffächentechnologien für Aluminium-Silizium-Kurbelgehäuse	9
2.1.2	Nanoskaliger Verschleiß im System Kolbenring/Zylinderlaufbahn	13
2.2	Korrosion von Metallen	15
2.2.1	Korrosionserscheinungen an konventionellen Graugusslaufbahnen	18
2.2.2	Korrosionserscheinungen an lichtbogendrahtgespritzten Laufbahnen	20
2.3	Verschleiß- und korrosionsbeständige Stähle	22
2.4	Ziel der Arbeit	24
3	Experimentelle Methoden	25
3.1	Werkstoffauswahl und Herstellung der Probenmaterialien	25
3.1.1	Beschichten mittels Lichtbogendrahtspritzen	25
3.1.2	Honbearbeitung von lichtbogendrahtgespritzten Schichten	27
3.2	Metallographie	28
3.2.1	Lichtmikroskopie	28
3.2.2	Rasterelektronenmikroskopie	28
3.2.3	Rückstreuелеktronen-Kikuchi-Beugung (EBSD)	28
3.2.4	Ionendünnung und Transmissionselektronenmikroskopie	29
3.2.5	Röntgenographische Spannungs- und Restaustenitanalyse	30
3.3	Mechanische Eigenschaften der Probenmaterialien	32
3.3.1	Mikrohärtemessungen im Querschliff	32
3.3.2	Instrumentierte Eindringprüfung	32
3.4	Elektrochemische Untersuchungen	33
3.4.1	Auswahl der Elektrolyte	34
3.4.2	Potentiodynamische Polarisierung	34
3.4.3	Elementstromdichte-Messungen	35
3.4.4	Dauertauchversuche	35
3.5	Kavitationsversuche	35
3.6	Schwing-Reib-Verschleiß-Untersuchungen	37
3.6.1	Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer	37
3.6.2	Herleitung der Versuchskräfte	40
3.7	Rotations-Reibverschleiß-Untersuchungen	41
3.8	Geschleppte Motorversuche	43
4	Ergebnisse	45
4.1	Mikrohärte und Mikrostruktur der Spritzschichten	45
4.1.1	Darstellung des Gefüges	46
4.1.2	Oberflächentopographie	50
4.1.3	EBSD-Untersuchungen der LDS-Schichten	54
4.1.4	TEM-Untersuchungen	69
4.1.5	Röntgenbeugung	76
4.2	Instrumentierte Eindringprüfung	79
4.3	Elektrochemisches Verhalten	81
4.3.1	Polarisationsversuche in 0,5 Mol H ₂ SO ₄ -Lösung	81

4.3.2	Polarisationsversuche in Mischsalzlösung und künstlich hergestelltem Abgaskondensat	88
4.3.3	Immersionsversuche	91
4.3.4	Elementstromdichte-Messungen	91
4.4	Kavitations-Erosionsverschleiß	92
4.5	Ertragbare Lasten und Gleitverschleiß im Tribometerversuch	94
4.5.1	Beobachtete Verschleißmechanismen im Tribometerversuch	97
4.6	Motorläufe	101
4.6.1	Reibungsuntersuchungen	101
4.6.2	Oberflächen nach den Läufen	103
4.7	Rotations-Reibverschleiß-Untersuchungen	105
5	Diskussion	107
5.1	Mikrostruktur, Härte und Topographie der untersuchten LDS-Spritzschichten	107
5.2	Tribologisch induzierte Veränderungen der Randzone	108
5.3	Verschleiß und Reibung der Spritzschichten im Tribometerversuch	108
5.4	Übertragung der Ergebnisse im Tribometer auf den Motorversuch	110
5.5	Korrosionsmechanismen im Polarisations- und Immersionsversuch	111
6	Zusammenfassung und Ausblick	113
	Literaturverzeichnis	115
	Akronyme	123
	Einheiten und Formelzeichen	127

1 Einleitung

1.1 Herausforderungen bei der Entwicklung von Verbrennungsmotoren

Der Verbrennungsmotor ist und bleibt weiterhin die wichtigste Antriebsquelle in Kraftfahrzeugen und unterliegt einer kontinuierlichen Weiterentwicklung all seiner Komponenten. Der Wandel des globalen Klimas und die Endlichkeit der fossilen Energieträger machen die Verbrauchsreduzierung zu einem Entwicklungsschwerpunkt moderner Aggregate. Die Verpflichtung der europäischen Union, die Treibhausgasemissionen bis zum Jahr 2020 um mindestens 20 % (im Vergleich zum Stand von 1990) zu reduzieren, zwingen die Automobilhersteller dazu, Milliardenbeträge in alternative Antriebskonzepte und die Weiterentwicklung von Verbrennungsmotoren zu investieren. Nach Verordnung (EG) Nr. 715/200 ist ein durchschnittlicher Ausstoß von $95 \text{ gCO}_2/\text{km}^1$ für europäische Neuwagen ab dem Jahr 2020 verbindlich vorgeschrieben, wobei ein Nichterreichen mit erheblichen Strafzahlungen sanktioniert wird [1]. Als maßgebliches Konzept zur Verbrauchsoptimierung moderner Motoren gilt das Downsizing. Dieser Terminus umfasst alle Maßnahmen zur Verkleinerung des Hubvolumens bei gleichbleibender oder sogar gesteigerter Leistung des Aggregats. Diese Ziele werden üblicherweise mit Hilfe gesteigerter Zünddrücke und höherer Aufladung erreicht [2]. Als weiterer wesentlicher Baustein zur Verbrauchsreduzierung moderner Otto- und Dieselmotoren gilt die Verminderung der inneren Reibung. Abbildung 1.1 zeigt die Verteilung der Reibungsverluste nach Komponenten in einem Vierzylinder-Ottomotor. Mit einem Anteil von 48 % entfällt der größte Betrag der Reibung auf die der Kolbengruppe mit Kolben und Kolbenbolzen, dem Ringpaket, dem Pleuellager und der Zylinderlaufbahn [3]. Nach HOLMBERG ET AL. besteht das Potential, innermotorische Reibungsverluste in den nächsten 15 bis 25 Jahren um bis zu 61 % zu reduzieren [4]. Der Einsatz von niedrigviskoserem Ölen mit abgesenktem HTHS (*High Temperature High Shear*)-Wert, eine Anpassung von Bauteilgeometrien und Kontaktsituationen, aber auch die Anwendung alternativer Werkstoffe und Beschichtungen bieten große Potentiale zur Verbrauchsreduzierung. Verfahren wie das Plasma- oder Lichtbogendrahtspritzen zur Beschichtung der Zylinderlaufflächen werden bereits seit einiger Zeit erfolgreich in Großserie eingesetzt und die Gründe für die herausragenden Eigenschaften dieser Schichten sind nachgewiesen [5–14].

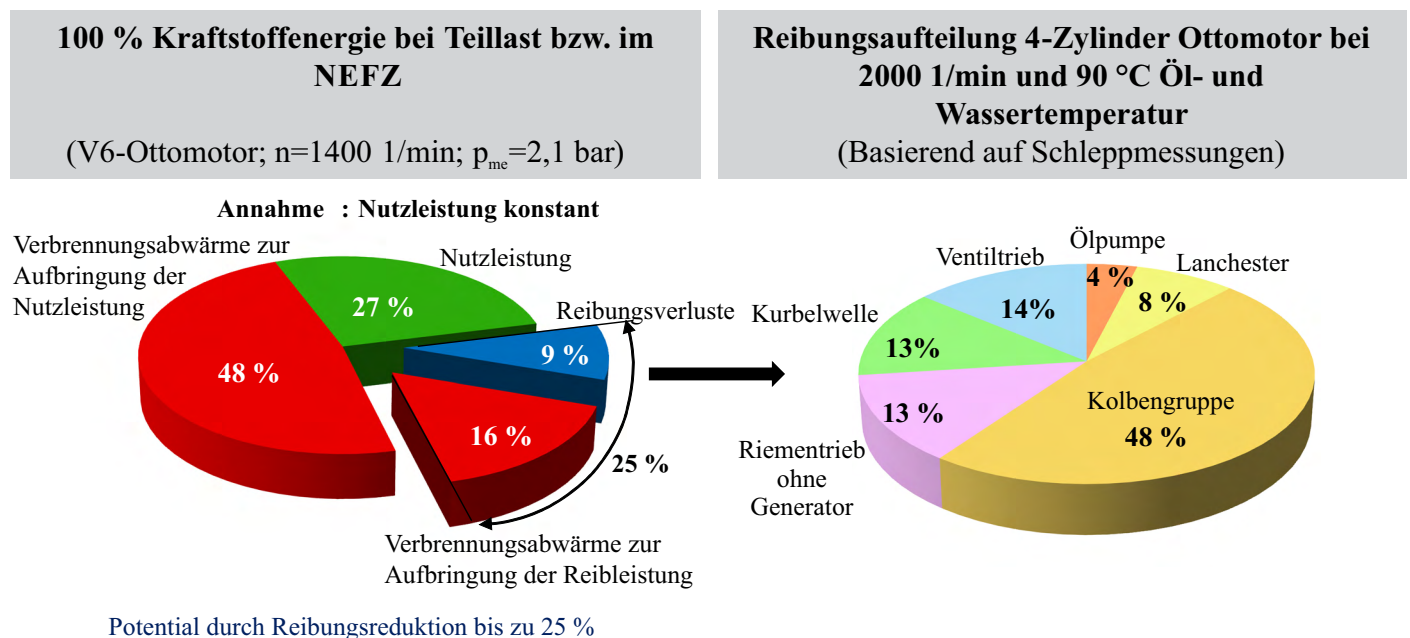


Abbildung 1.1: Aufteilung der Energieverluste in Ottomotoren [3].

Ein weiterer Entwicklungsschwerpunkt moderner Verbrennungsmotoren liegt auf der Sicherstellung der Beständigkeit gegenüber schwefelhaltigen Kraftstoffen. Deren Verbrennung sorgt insbesondere bei Motoren mit Abgasrückführung (AGR) aufgrund der Bildung von schwefliger Säure, Schwefelsäure und

¹Dies entspricht einem Verbrauch von 4,0 l Benzin oder 3,6 l Dieseldieselkraftstoff pro 100 km Fahrstrecke.

Salpetersäure für erhebliche Probleme. Besonders gefährdet sind hier die AGR-Systeme selbst und die Zylinderlaufbahn, die mit rückgeführtem Abgas beaufschlagt wird. In Niedertemperatur-Hochdruck-AGR-Systemen, die sich aufgrund ihrer Kosten und gesetzlicher Bestimmungen für *Emerging Markets* eignen, können säurebildene Anionen Sensoren und Aktuatoren schädigen. Auf der Zylinderwand kondensieren sie bei Unterschreitung des Taupunkts und schädigen selbige korrosiv [15, 16].

Eine weltweite Übersicht der Schwefelgehalte in Kraftstoffen (ppm, parts per million) zeigt die Schwefelkarte des INTERNATIONAL FUEL QUALITY CENTERS (IFQC) in Abbildung 1.2 für das Jahr 2014. Auffällig ist der erhöhte Anteil von Schwefel in den BRIC-Staaten² und dem nahen Osten. Die Angaben beziehen sich auf die gesetzlich vorgegebenen Werte, die nicht überall in den betroffenen Ländern mit erhöhtem Schwefelanteil im Kraftstoff eingehalten werden. Messwerte der Daimler AG für Ottokraftstoff aus China ergaben z. B. Gehalte von 1500 ppm Schwefel in Stichproben im Jahr 2014.

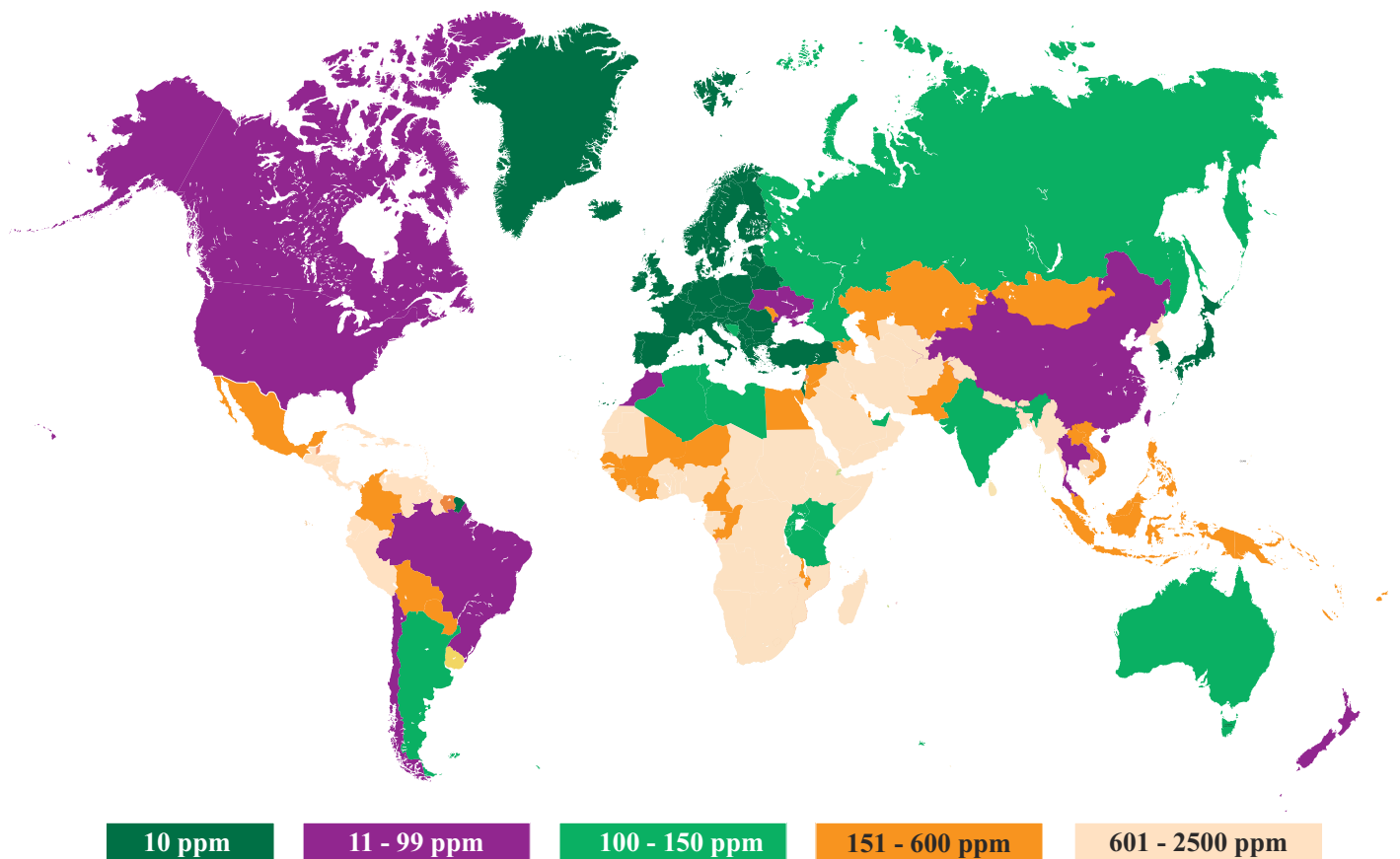


Abbildung 1.2: Schwefelgehalte in Kraftstoffen weltweit nach IFQC für das Jahr 2014. Quelle: Hart Energy Publishing LP, Houston, USA.

In den 80er Jahren waren in Europa Schwefelgehalte in Dieselmotorkraftstoff zwischen 0,2 Gew.-% (2000 ppm) in Deutschland und bis zu 1,0 Gew.-% (10.000 ppm) in der Türkei typisch [16]. Bis zum Jahr 2005 waren in der BRD Schwefelgehalte von bis zu 150 ppm (Benzin) und 350 ppm (Diesel) zulässig. Da beim Verbrennen solcher Kraftstoffe Schwefeldioxid entsteht, der zu saurem Regen führt, müssen diese Kraftstoffe heutzutage nahezu vollständig entschwefelt werden. Neben dem Aspekt des Umweltschutzes setzen aber auch innermotorische Maßnahmen zur Verbrauchs-, Stickoxid- und Partikelemissionsreduzierung schwefelarmen Kraftstoff voraus. Direkteinspritzende Motoren nutzen DeNOx-Speicherkatalysatoren, die schwefelempfindlich sind. Wird schwefelhaltiger Kraftstoff verbrannt, müssen Regenerationszyklen durchgeführt werden, um den abgelagerten Schwefel zu entfernen; im Allgemeinen wird die Katalysati-

²Unter dem Begriff BRIC werden die Schwellenländer Brasilien, Russland, Indien und China gesammelt, die ein großes wirtschaftliches Wachstum aufweisen und deren Entwicklung maßgeblich die Weltkonjunktur beeinflusst.

onswirkung durch Schwefel herabgesetzt. Partikelfilter senken in Dieselmotoren die Emissionen des feinen Dieselrußes, der kanzerogen wirkt. Dieser Filter funktioniert nur bei schwefelarmem Dieseldieselkraftstoff. Bauteile wie z. B. die Kraftstoffpumpe werden jedoch durch Diesel geschmiert, sodass entschwefelte Diesel entsprechend additiviert werden müssen.

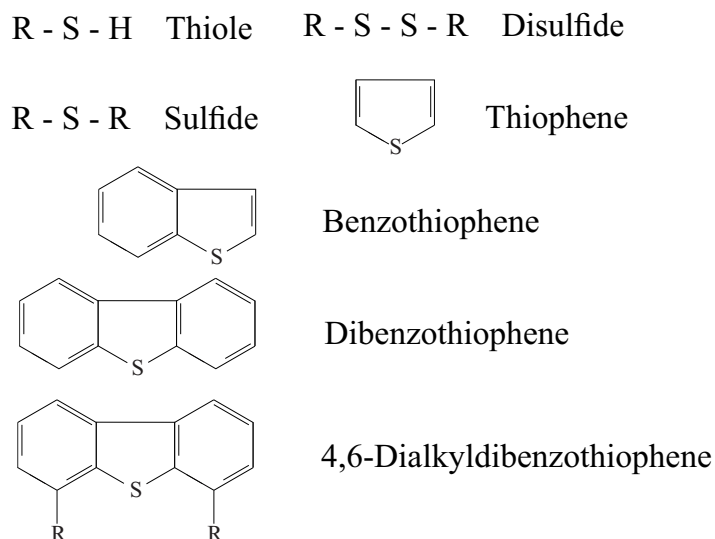


Abbildung 1.3: Typische organische Schwefelverbindungen in Rohölen und Kraftstoffen [17].

In Europa werden Kraftstoffe tiefentschwefelt, worunter Schwefelgehalte < 10 ppm, d.h. 10 mg Schwefel pro kg Treibstoff, verstanden werden. Dazu kommt das Verfahren der Hydrodesulfurierung (auch: *Hydro-treating*) zum Einsatz, beim dem der im Erdöl bzw. Kraftstoff vorhandene Schwefel in Anwesenheit von Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff (H_2S) umgesetzt wird. Typische organische Schwefelverbindungen in Rohölen und Kraftstoffen zeigt Abbildung 1.3. Im Anschluss wird in Clausanlagen H_2S zu elementarem Schwefel umgewandelt. Dies sind energieintensive und damit kostspielige Verfahren, die nicht überall auf der Welt zum Einsatz kommen [17, 18].

Eine weitere Herausforderung für moderne Motoren stellen Biokraftstoffe dar, die aus Pflanzenöl (z.B. Raps-, Soja- und Palmöl) oder tierischen Fetten gewonnen werden können. Diese schwefelfreien Kraftstoffe verbrennen bei gleicher oder gesteigerter Motorleistung sauberer als konventioneller Diesel, was sich in verringerten Konzentrationen von Rußpartikeln, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen in den Abgasen äußert [19, 20]. Neben weiteren Vorteilen wie Erneuerbarkeit, biologischer Abbaubarkeit und Ungiftigkeit bei vergleichbaren Eigenschaften bei der Verbrennung, wie sie konventioneller Diesel innehat, weisen diese Kraftstoffe jedoch auch deutliche Nachteile auf. Biodiesel ist aufgrund seines Ethanolgehalts hygroskopischer als Diesel aus Mineralöl, sodass dieser Kraftstoff einen erhöhten Wassergehalt aufweist. Außerdem kann Biodiesel durch Mikroorganismen kontaminiert werden und ermöglicht aufgrund seiner erhöhten Leitfähigkeit elektrochemische Reaktionen. Daraus resultiert Alkoholatkorrosion, die insbesondere Aluminium- und Kupferlegierungen stark schädigen kann [21, 22]. Es wurde außerdem nachgewiesen, dass Biodiesel aufgrund seiner erhöhten Polarität Elastomere angreift [23, 24]. Durch den Einsatz von Biodiesel können Reibung und Verschleiß in Motorkomponenten zunehmen. Zwar besitzt Biodiesel zunächst eine bessere Schmierwirkung als konventioneller Dieseldieselkraftstoff, dieser Effekt nimmt aber im Laufe des Betriebs aufgrund seines korrosiven und oxidativen Verhaltens ab und wird ins Negative umgekehrt [25, 26].

Aufgrund dieser negativen Eigenschaften von Biodiesel und schwefelhaltigem Kraftstoff müssen seitens der Automobilindustrie Lösungen gefunden werden, die betroffenen Motorkomponenten vor Korrosion und Verschleiß zu schützen.

2 Stand der Technik

2.1 Das tribologische System Kolben-Kolbenring-Zylinderlaufbahn

Die chemisch im Kraftstoff gebundene Energie wird bei der Verbrennung in den Zylinderräumen von Hubkolbenmotoren in Antriebsenergie umgesetzt. Das System Kolben-Kolbenring-Zylinderlaufbahn bildet dabei einen der höchstbelasteten Kontakte im Motor, der außerdem die anteilmäßig größte Reibung im gesamten Aggregat aufweist. Abbildung 2.1 zeigt die Aufteilung der Kolbengruppenreibung in Verbrennungsmotoren nach RICHARDSON [27].

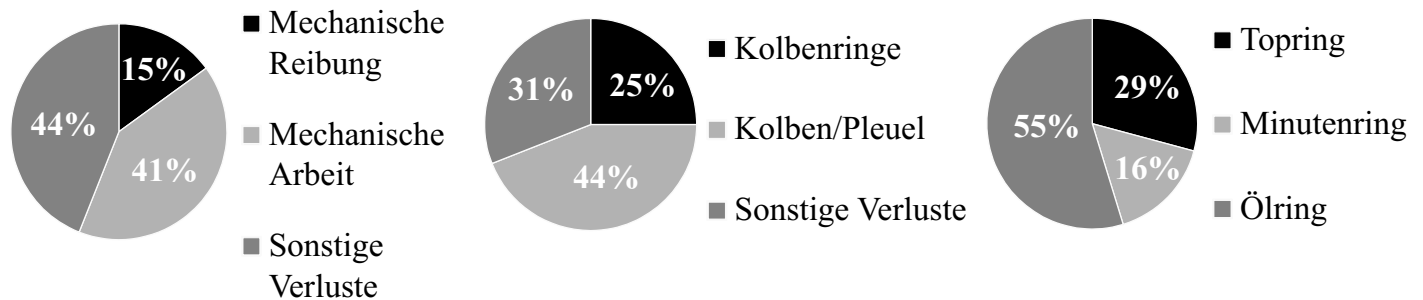


Abbildung 2.1: Anteile der Reibung in der Kolbengruppe [27].

Das System besteht aus den Komponenten Kolben, der über einen Bolzen mit dem Pleuel verbunden ist, den Kolbenringen (in PKW-Motoren üblicherweise zwei Verdichtungs- und ein Ölabstreifring) sowie der Zylinderwand. Alle Komponenten im System beeinflussen sich gegenseitig und müssen daher in Abhängigkeit voneinander ausgelegt werden. Eine Analyse dieses tribologischen (gr. *tribein* „reiben“) Systems¹ liefert Abbildung 2.2.

Systemstruktur:

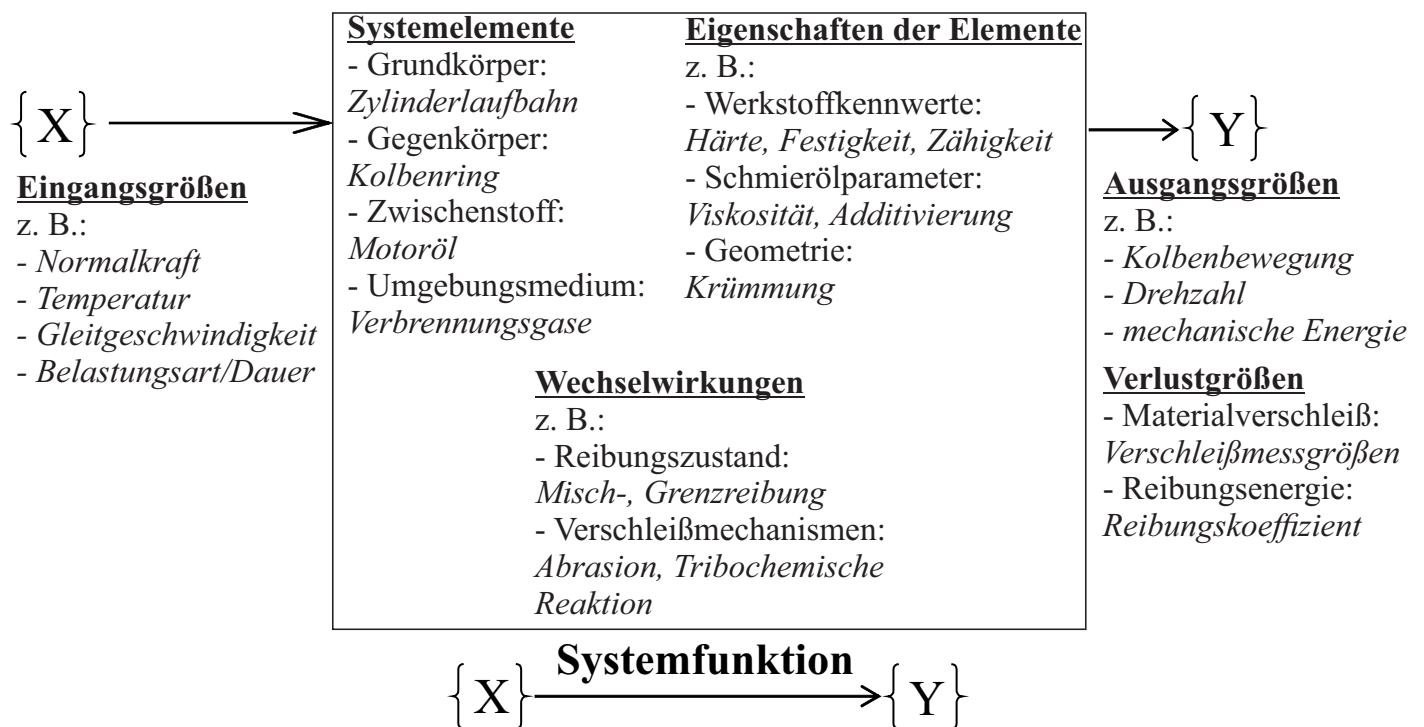


Abbildung 2.2: Analyse des tribologischen Systems Kolbenring-Zylinderlaufbahn nach [29].

¹Der Begriff wurde von Sir P. Jost und der gleichnamigen Kommission 1966 geprägt. Die deutsche Definition lautet: „Die Tribologie ist ein interdisziplinäres Fachgebiet zur Optimierung mechanischer Technologien durch Verminderung reibungs- und verschleißbedingter Energie- und Stoffverluste.“ [28, 29]

Um niedrige Emissionen zu gewährleisten, muss der Ölverbrauch auf einem niedrigen Niveau gehalten werden. Gleichzeitig ist ein geringes Reibungsniveau wünschenswert, um niedrigere Kraftstoffverbräuche zu realisieren. Hier handelt es sich um einen Zielkonflikt, da eine gute Abdichtung des Brennraumes und eine hohe Abstreifwirkung des Ölrings aus einer hohen Ringvorspannung resultieren, die wiederum eine hohe Reibung im System bewirkt [30].

Grundlage der Reibungsbewertung zweier sich relativ zueinander bewegender Oberflächen ist der Reibungskoeffizient μ , der die Reibkraft F_R mit der Normalkraft F_N verbindet:

$$F_R = \mu \cdot F_N \quad (2.1)$$

Der Kolben durchfährt während eines Arbeitsspiels die Stribeck-Kurve, die in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Sie stellt die Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der Gleitgeschwindigkeit in Tribosystemen dar und stammt ursprünglich aus der Betrachtung der Wellenreibung in Gleitlagern [31]. Im oberen Totpunkt (OT) steht der Kolben und die Gleitgeschwindigkeit beträgt null; es herrscht Grenz- bzw. Festkörperreibung. Bei Zündung des Luft/Brennstoffgemischs wird der Kolben nach unten beschleunigt, so dass zunächst Mischreibung (der Ölfilm kann die Reibpartner noch nicht vollständig trennen) und bei ausreichender Gleitgeschwindigkeit Hydrodynamik herrschen. Dieser reibungsarme Zustand kann aufgrund des sich verengenden Schmierpals zwischen Kolbenring und Zylinderlaufbahn erreicht werden (Schmierkeilbildung). Bei weiterer Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit nimmt die Reibung aufgrund der inneren Reibung des Öls, also dessen Scherung, wieder zu. Die höchste Gleitgeschwindigkeit herrscht in der Mitte des Hubes, und zum unteren Totpunkt (UT) hin geht die Gleitgeschwindigkeit wieder auf null.

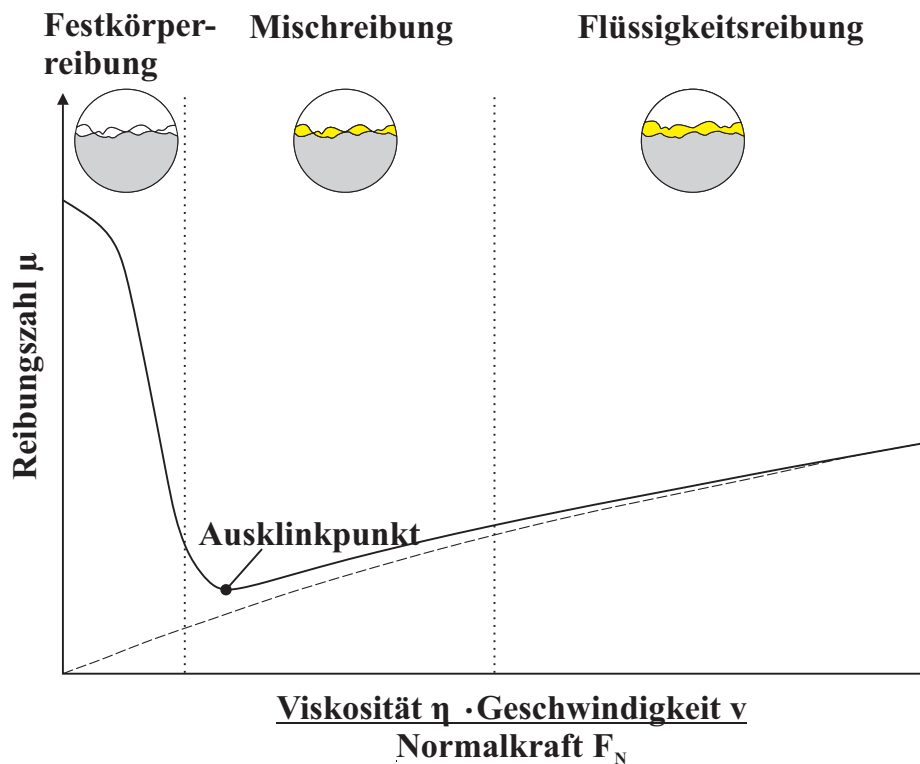


Abbildung 2.3: Stribeck-Kurve nach [31].

Die für den Laufbahnverschleiß relevantesten Bereiche im betrachteten System sind die beiden Totpunkte, da Kolbenring- und Laufbahnoberfläche in direkten Kontakt treten. Die wesentlichen Verschleißmechanismen nach ZUM GAHR, die in tribologischen Systemen auftreten können, zeigt Abbildung 2.4. Die Oberflächen verschleßen unter Mischreibung abrasiv, d. h. die Zylinderlauffläche wird vom harten Kolbenring gerieft (Zweikörperverschleiß). Dies führt zu sogenanntem Zwickelverschleiß mit seiner charakteristischen Form, die in Abbildung 2.5 dargestellt ist.

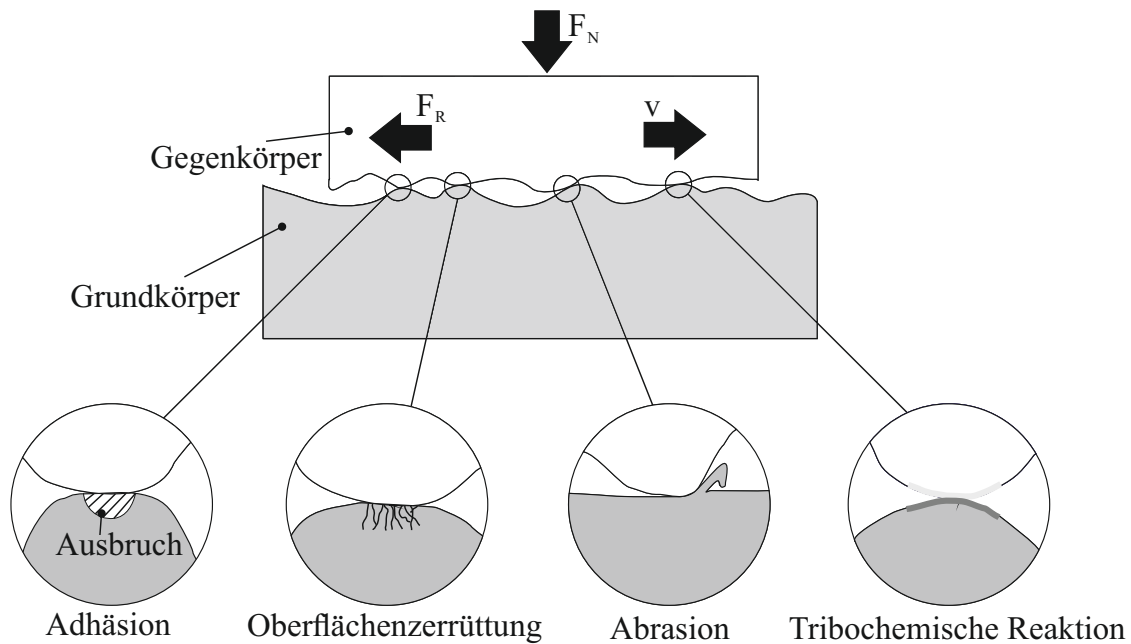


Abbildung 2.4: Verschleißmechanismen nach ZUM GAHR [32].

Befinden sich harte Fremdpartikel wie z. B. Korund aus der Fertigung (sogenannter Urschmutz) im System, kann auch Dreikörperverschleiß auftreten, der deutlich verheerender abläuft. Der harte Fremdpartikel kann unter Umständen in einen der beiden Gleitpartner eingebettet werden und beim Gegenkörper starken abrasiven Verschleiß auslösen. Ein weiterer wirkender Verschleißmechanismus ist die tribochemische Reaktion, die sich in der Oxidation der Oberflächen und Ausbildung eines sogenannten Tribofilmes äußert. Da der Verschleiß hier in sehr geringen Raten stattfindet, sind diese Effekte gewünscht. Bei nicht ausreichenden Schmierungsverhältnissen besteht die Gefahr des sogenannten Fressens, bei dem eine Mikroverschweißung von Grund- und Gegenkörper auftritt und in der Folge Material von der Zylinderlauffläche auf den Kolbenring – oder andersherum – übertragen wird. Die Fressgefahr steigt bei artgleichen Tribopaarungen stark an, wobei zwei kubisch-flächenzentrierte Metalle die höchste Adhäsionsneigung aufweisen. Im Gegensatz zur Abrasion hat Adhäsion für das Tribosystem fast immer katastrophale Folgen und ist in jedem Fall zu vermeiden [29, 32, 33].

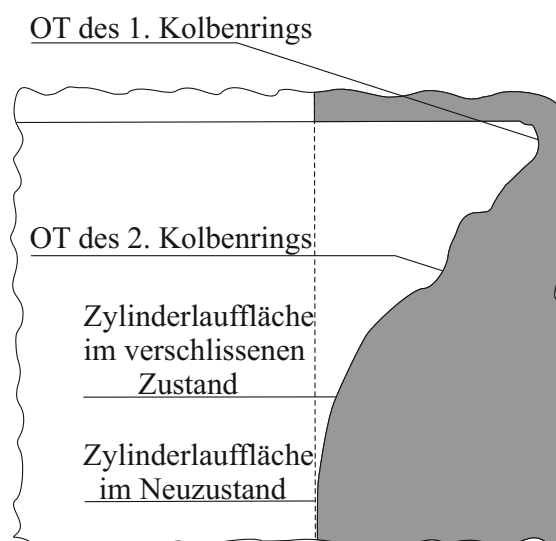


Abbildung 2.5: Form des Zwickelverschleißes im oberen Totpunkt eines Dieselmotor-Zylinders [16].

Das Zylinderwandmaterial ist klassischerweise Grauguss (GG) mit Lamellengraphit. Aus tribologischer Sicht erfüllt dieser Werkstoff alle Anforderungen in Hinblick auf Festigkeit, Verschleiß und Notlaufei-

genschaften. Den Graphitlamellen wird dabei zugesprochen, unter Mangelschmierung als Festschmierstoff zu agieren. In modernen Kurbelgehäusen aus Aluminium-Silizium-Legierungen, in denen bis dato Grauguss-Buchsen eingegossen oder verpresst wurden, kommen jedoch vermehrt thermische Spritzschichten auf Eisenbasis zum Einsatz. Diese bieten zahlreiche Vorteile: Neben einer erheblichen Gewichtsersparnis (in einem V6-Dieselmotor-Kurbelgehäuse aus einer AlSi-Legierung ca. 4 kg im Vergleich zu GG-Buchsen) erlauben die nach der Honung ca. 150 μm dicken Schichten auch eine Stegbreitenverminderung zwischen den Zylindern und damit eine Bauraumreduzierung. Darüber hinaus lassen sich solche Schichten deutlich glatter honen, da die beim Beschichten entstandenen Poren als Ölreservoirs dienen und tiefe Honriefen zur Ölrückhaltung dadurch nicht mehr erforderlich sind. Die daraus resultierende Reibungsminderung erlaubt es, die CO₂-Emissionen im Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) um bis zu 3 % zu reduzieren [3, 13, 34]. Das tribologische System Kolbenring-Zylinderlaufbahn mit thermisch gespritzter Laufläche zeigt Abbildung 2.6.

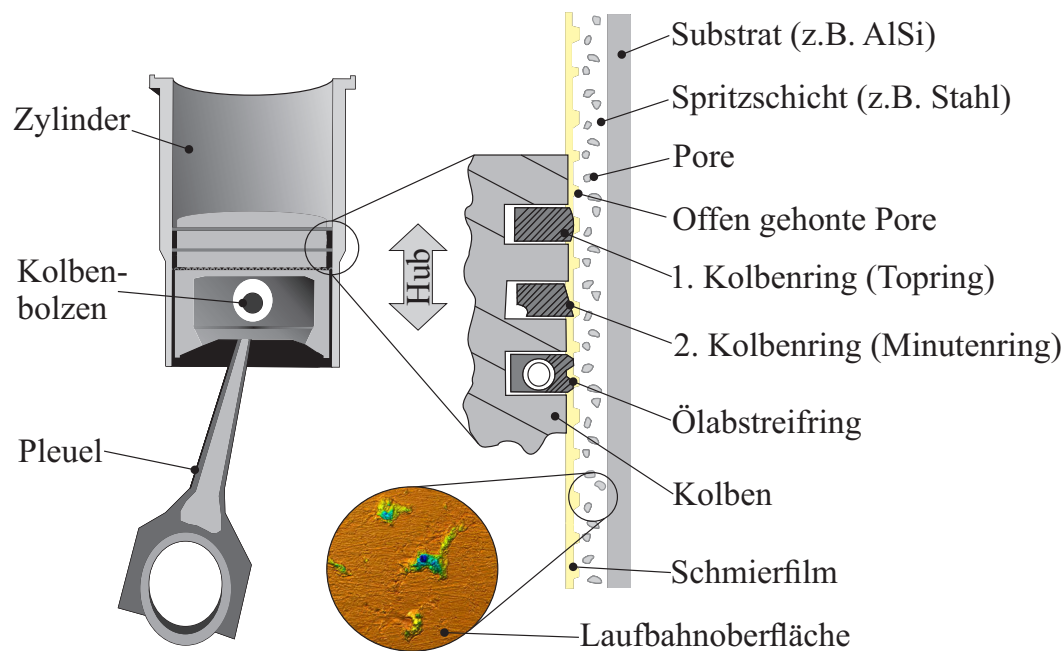


Abbildung 2.6: Das tribologische System Kolbenring-Zylinderlaufbahn mit thermisch gespritzter Lauffläche. Aufnahme der Oberfläche aus dem Konfokalmikroskop.

Die Kolben haben die Aufgabe, die Gaskraft bei der Verbrennung über die Pleuelstangen auf die Kurbelwelle umzuleiten und das Luft/Kraftstoff-Gemisch zu verdichten. Sie werden häufig aus Aluminium-Silizium-Legierungen gefertigt und weisen in den Nuten oftmals Ringträger auf, um den Verschleiß in diesen zu reduzieren. In Nutzfahrzeugmotoren kommen üblicherweise Stahlkolben zum Einsatz, die nun auch vermehrt in PKW-Dieselmotoren eingesetzt werden. Sie weisen Vorteile durch geringen thermischen Verzug auf und ermöglichen aufgrund ihrer niedrigen Wärmeleitfähigkeit eine sauberere Verbrennung. Durch konstruktive Maßnahmen wie eine Bauhöhenreduzierung sind Stahlkolben darüber hinaus nicht wesentlich schwerer als Aluminium-Silizium-Kolben [35, 36].

Die Kolbenringe sind dafür verantwortlich, den Brennraum zum Kurbelgehäuse hin gegen Gasdurchtritt² abzudichten, den Kolben linear zu führen, Wärme aus dem Kolben ins Kurbelgehäuse abzuführen und überschüssiges Öl von den Zylinderlaufflächen abzustreifen. Sie wirken als Feder und sind am Ringstoß getrennt. In der ersten und zweiten Nut kommen die sogenannten Kompressionsringe (1. Nut=Topring, 1. Kompressionsring; 2. Nut=Minutenring, 2. Kompressionsring) zum Einsatz. Der erste

²Das Leckage-Gas, welches aus dem Zylinder in den Kurbeltrieb gelangt, wird als *Blow-by* bezeichnet. Dieser nicht vollständig zu vermeidende Gasverlust senkt den thermodynamischen Wirkungsgrad des Motors und transportiert eine gewisse Menge Kraftstoff aus dem Zylinder ins Motoröl, welches in der Folge verdünnt wird [37].

Ring ist oftmals symmetrisch oder asymmetrisch ballig und der zweite als Minutenring (Rechteckring mit konischer Lauffläche) ausgeführt. Beide bilden einen Linienkontakt mit der Laufbahn aus, wobei der erste Kolbenring mit dem vollen Verbrennungsdruck an die Laufbahn gepresst wird und daher am höchsten belastet ist. Der dritte Kolbenring besteht üblicherweise aus zwei Stahl-Lamellenringen und einem Federelement. Dieser sogenannte Ölabstreifring bildet einen Flächenkontakt mit der Zylinderwand und weist im Vergleich die höchste Reibung auf. Klassische Werkstoffe für Kolbenringe in PKW-Motoren sind Gusseisen mit Lamellengraphit in vergütetem und unvergütetem Zustand, Sphäroguss und nitrierter Stahl. Diese Materialien sind jedoch nicht mehr für die hohen Anforderungen moderner Aggregate geeignet. In PKW-Dieselmotoren sind insbesondere die Topringe durch hohe Zünddrücke (bis zu 200 bar) und die Ölringe durch hohe Flächenpressungen belastet. Daher haben sich hier verschiedene Beschichtungen zum Verschleißschutz durchgesetzt. Am weitesten verbreitet sind galvanisch aufgebrachte Chrombeschichtungen. Als Weiterentwicklung einer reinen Hartverchromung wurden die Systeme CKS[®] (Chrom-Keramik-Schicht) und GDC[®] (Goetze Diamond Coating) entwickelt³. Hierbei handelt es sich um galvanisch aufgebrachte Chromschichten, bei denen durch Polaritätswechsel während des Beschichtens Mikrorisse im Material hervorgerufen wurden. Zum verbesserten Verschleißschutz wurden in der Variante CKS[®] Al₂O₃-Partikel (5,0 - 12,0 Vol.-% Anteil, 0,5 - 5,0 µm Größe) und bei der GDC[®]-Schicht Mikrodiamanten (0,5 - 2,0 Vol.-% Anteil, 0,1 - 2,0 µm Größe) im Mikrorissnetzwerk eingelagert. Die Schichthärte wird vom Hersteller⁴ mit 800 - 1200 HV 0,1 (CKS[®]) und 900 - 1200 HV 0,1 (GDC[®]) angegeben [38].

Aufgrund ihrer hervorragenden Gleiteigenschaften, die sich in einem niedrigen Reibungskoeffizienten äußern, und ihres geringen Verschleißes finden immer häufiger diamantähnliche Kohlenstoffschichten (DLC, Diamond-Like Carbon) weniger µm Dicke auf Kolbenringen Anwendung. Typische Vertreter sind tetraedrische wasserstofffreie amorphe Kohlenstoffschichten ta-C, die überwiegend aus sp³-hybridisierten Bindungen bestehen, weshalb ihre mechanischen Eigenschaften diamantähnlich sind [39]. Sie können durch Lichtbogenverdampfung, mittels physikalischer (PVD, *Physical Vapour Deposition*) oder chemischer (CVD, *Chemical Vapour Deposition*) Gasphasenabscheidung auf das zu beschichtende Bauteil aufgetragen werden. Ein häufig beobachteter Mechanismus bei Metall-DLC Paarungen ist die Bildung eines Transferfilmes, d. h. es findet ein Schichtübertrag auf den metallischen Gegenkörper statt [40–42].

Dem Motoröl als Medium zwischen Kolbenring- und Zylinderlaufbahnoberfläche fallen wichtige Aufgaben zu: Neben der Trennung der Bauteiloberflächen soll das Öl Wärme abführen, Geräusche dämpfen, Ruß- und Verschleißpartikel in der Schwebe halten und für einen möglichst reibungsarmen Lauf der Komponenten zueinander sorgen. Grundöle mineralischer oder synthetischer Herkunft werden mit zahlreichen Additiven versetzt, die im Motorbetrieb unterschiedliche Aufgaben erfüllen. Zinkdithiophosphat (ZnDTP) ist als sogenanntes *Anti Wear*-Additiv beispielsweise für die Ausbildung eines verschleißmindernden Tribolfilms verantwortlich, in dem jedoch auch zahlreiche andere Elemente nachweisbar sind. Beispielhaft seien hier Calcium (wirkt in Detergentien⁵) und Schwefel (wirkt in Metalldeaktivatoren⁶) genannt [30, 43–47].

2.1.1 Zylinderlauffächentechnologien für Aluminium-Silizium-Kurbelgehäuse

Abbildung 2.7 gibt die verschiedenen Zylinderlauffächentechnologien wieder, die in Aluminium-Silizium (AlSi)-Kurbelgehäusen Anwendung finden. Für alle Technologien gelten die gleichen Anforderungen: Die Zylinderlaufbahn muss den hohen Verbrennungstemperaturen und Zünddrücken standhalten, Zylinderverzüge ertragen, verschleiß- und reibungsarm sowie korrosionsbeständig sein und eine geringe

³FEDERAL MOGUL BURScheid GmbH (ehemals GOETZE AG)

⁴Kolbenring-Handbuch, FEDERAL MOGUL BURScheid GmbH, BURScheid, 2003

⁵Detergentien sollen Säuren neutralisieren.

⁶Metalldeaktivatoren sollen die Oxidation von Metalloberflächen verhindern.

Wärmeleitfähigkeit aufweisen [48].

Beim monolithischen Konzept kommen übereutektische AlSi-Legierungen (mehr als 12 % Si, z.B. Al-Si17Cu4Mg) zum Einsatz, bei denen die primär ausgeschiedenen Siliziumkristalle mit einer Ätzung oder mechanischer Honbearbeitung freigelegt werden. Kolben und Kolbenringe laufen nun auf den harten und verschleißbeständigen Siliziumpartikeln der unbewehrten Zylinderlaufbahn. Das Kurbelgehäuse und die Lauffläche bestehen hier also aus demselben Material.

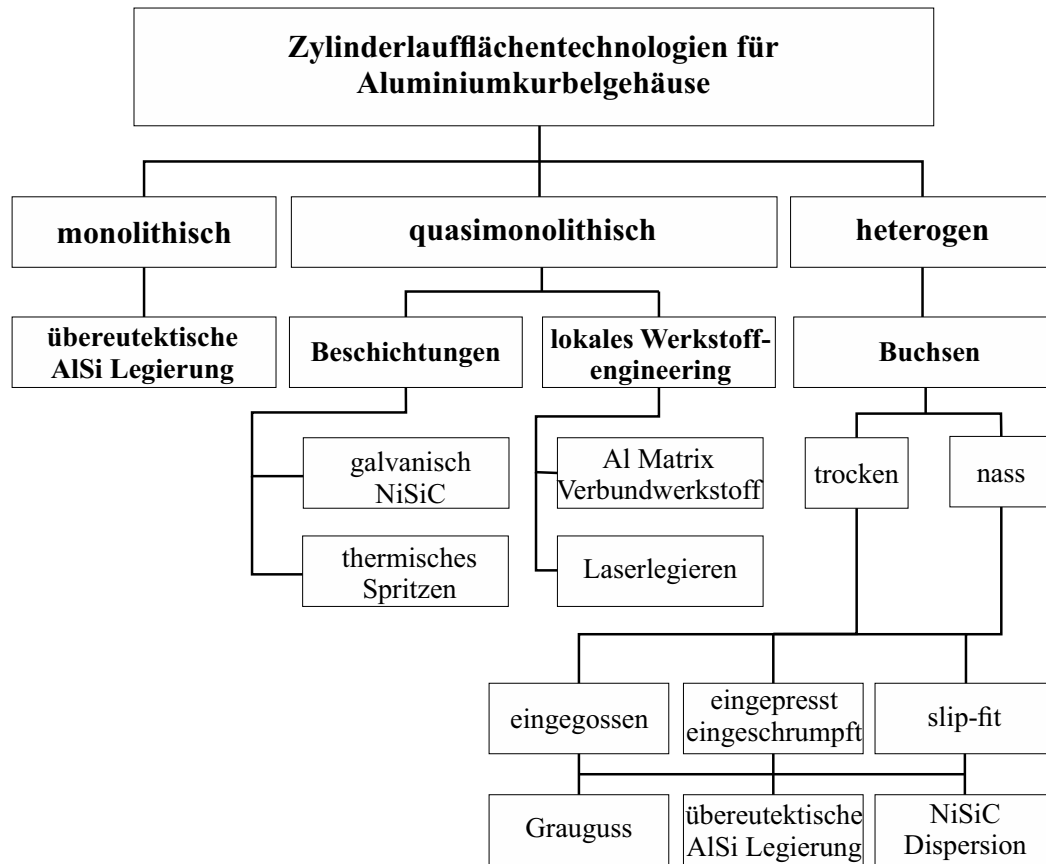


Abbildung 2.7: Zylinderlauffächentechnologien für Aluminiumkurbelgehäuse [49].

Bei heterogenen Konzepten werden z. B. Buchsen aus Grauguss oder sprühkompaktierten übereutektischen AlSi-Legierungen in Aluminium-Silizium-Kurbelgehäuse eingegossen oder eingepresst. Hier kommen untereutektische Legierungen wie z. B. AlSi9Cu3 zum Einsatz, die sich im Vergleich zu übereutektischen Varianten deutlich besser spanend bearbeiten lassen. Buchsen aus sprühkompaktierten übereutektischen AlSi-Legierungen neigen zu welligem Laufbahnverschleiß, da die harten primär ausgeschiedenen Siliziumkristalle aus der relativ weichen Aluminiummatrix ausbrechen und die Laufbahn in der Folge stark schädigen können [50]. Bei quasi-monolithischen Konzepten werden die Laufflächen untereutektischer AlSi-Kurbelgehäuse beschichtet. Aus dem Rennsport sind u. a. galvanisch abgeschiedene Nickel-Dispersionsschichten (z.B. NIKASIL[®], MAHLE GMBH) bekannt, bei denen harte Siliziumkarbidpartikel in einer Nickelmatrix eingebettet sind. Diese Schichten sind verschleißbeständig und weisen gute Laufeigenschaften auf, korrodieren jedoch sehr leicht unter Einfluss von Schwefel [30, 49, 51–53].

Lichtbogendrahtspritzen

Ein weiteres quasi-monolithisches Konzept zur Laufflächenbeschichtung ist das Lichtbogendrahtspritzen (LDS). Es zählt zu den thermischen Beschichtungsverfahren und geht auf die Arbeiten SCHOOPS⁷ An-

⁷Max Ulrich Schoop (1870-1956), schweizer Physiker und Elektrotechniker

fang des 20. Jahrhunderts zurück [54]. Eine weite kommerzielle Einführung dieser Technologie dauerte bis in die 1960er Jahre. Im Vergleich zu Hochenergieverfahren wie beispielsweise dem Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF, *High Velocity Oxy-Fuel Spraying*) oder dem atmosphärischen Plasmaspritzen (APS) zeichnet sich LDS durch seine hohe Wirtschaftlichkeit aus. Durch den Verzicht auf Plasmagase und pulverförmige Ausgangsstoffe ist das Verfahren vielseitig einsetzbar und weist eine sehr hohe Auftragsleistung auf.

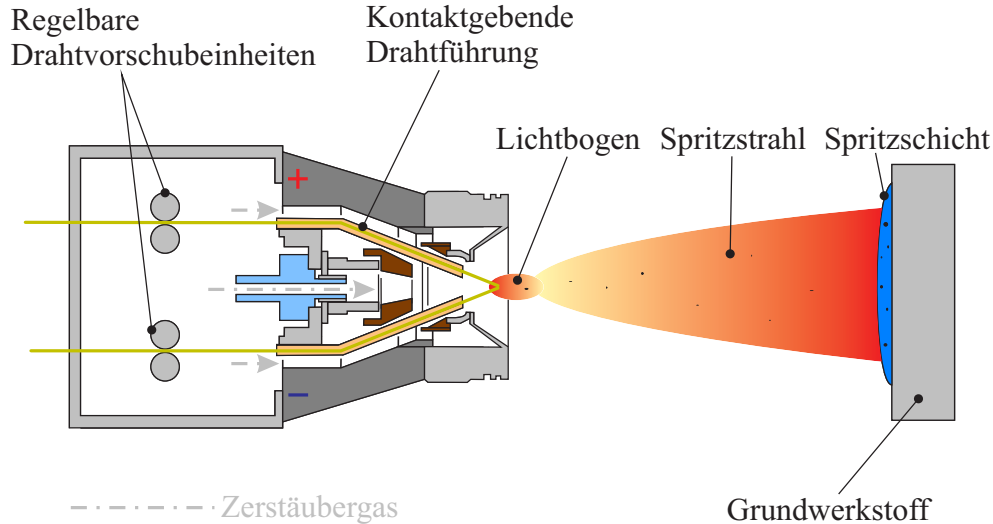


Abbildung 2.8: Aufbau eines LDS-Brenners nach [55].

Das aufzutragende Material wird dem Prozess in Form von üblicherweise zwei elektrisch leitfähigen Drähten zugeführt (Abbildung 2.8). Diese werden mithilfe regelbarer Vorschubeinheiten über kontaktgebende Drahtführungen, die mit einer Stromquelle verbunden sind, in eine Düse gefördert. Dort treffen sie in Winkeln zwischen 30° und 60° aufeinander. An den Drahtenden liegt der geringste OHM'sche Widerstand vor, sodass aufgrund des hohen Kurzschlussstromes beim Anlegen einer Spannung das Metall an ihnen aufschmilzt und ein Lichtbogen gezündet wird. In diesem können Temperaturen von bis zu 6500°C vorherrschen, sodass es zu einem Abbrand von Legierungselementen kommen kann. Das abgeschmolzene Material wird mit Hilfe eines Trägergases wie z. B. Stickstoff zerstäubt und auf das zu beschichtende Bauteil befördert. Im Gegensatz zu den meisten anderen Beschichtungsverfahren beginnt die Abkühlung des Materials unmittelbar nachdem es den Bereich des Lichtbogens verlassen hat. Um unerwünschte Oxidationen zu vermeiden, wird die Flugzeit der Partikel möglichst kurz gehalten. Typische Partikelgeschwindigkeiten beim LDS liegen zwischen 70 - 150 m/s. LDS-Spritzschichten sind, wie in Abbildung 2.9 dargestellt, von fladenartig beim Aufprall sowie globularen, frühzeitig erstarrten sogenannten *Splats* gekennzeichnet. Außerdem weisen diese Schichten zahlreiche Defekte wie Poren und Oxidhäute zwischen einzelnen *Splats* auf.

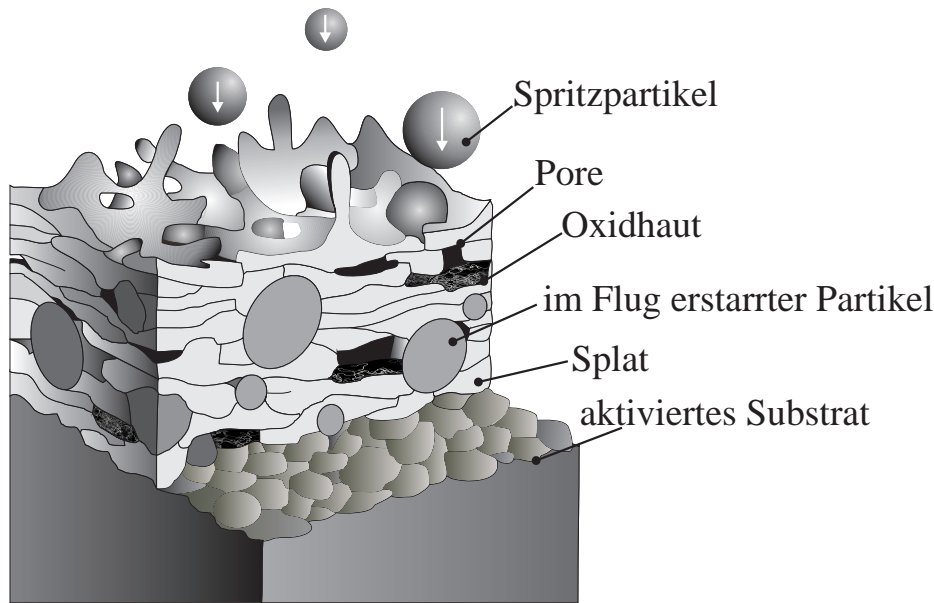


Abbildung 2.9: Aufbau von LDS-Spritzschichten [55].

Die Schichthaftung basiert auf einer mechanischen Verklammerung. Aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie verankern sich die noch schmelzflüssigen oder teigigen Spritzpartikel an Hinterschnitten auf der Substratoberfläche, die mittels geeigneter Verfahren (z. B. Korund- oder Hochdruckwasserstrahlen, mechanische Aufrauverfahren) aktiviert wurde. Die Abkühlrate der Erstarrung wird mit Werten zwischen 10^5 bis 10^8 °C/s angegeben, es herrschen also Unterkühlungsbedingungen [56]. Aufgrund dieser sehr hohen Abkühlrate erstarren die Schichten teilweise nanokristallin (Korngröße ≤ 100 nm)⁸ oder sogar amorph. Abbildung 2.10 zeigt die wesentlichen Einflussgrößen auf die Eigenschaften einer Beschichtung nach HOLLECK [57]. Bei LDS-Spritzschichten haben die Spritzparameter einen großen Einfluss auf die sich ausbildende Schicht. Eine niedrige Stromstärke, die immer an den Drahtvorschub gekoppelt ist, bedeutet kleinere und schnellere Spritzpartikel im Prozess. Den gleichen Effekt hat ein höherer Zerstäubergasstrom, der zu einem dichteren und feineren Schichtaufbau führt. Eine Erhöhung der Spannung stabilisiert zwar den Lichtbogen, kann aber auch zu einem erhöhten Elementabbrand führen. Das verwendete Zerstäubergas hat einen hohen Einfluss auf den Oxidanteil der Spritzschichten. Für einen niedrigen Oxidgehalt werden Argon oder Stickstoff anstelle von Druckluft als Zerstäubergas vorgeschlagen [55, 56, 58, 59].

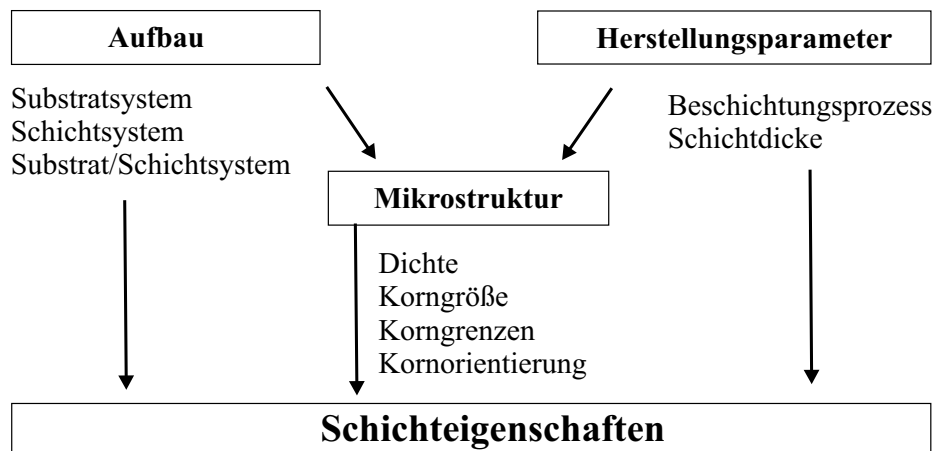


Abbildung 2.10: Einflussgrößen auf die Eigenschaften einer Beschichtung nach HOLLECK [57].

⁸nach ASTM Norm E 2456-06 *Terminology for Nanotechnology*

Honen der Zylinderlaufflächen

Zur Erzeugung einer definierten Oberflächenstruktur der Zylinderlaufflächen wird der Prozess des Honens eingesetzt. Spezielle Werkzeuge, die mit scharfen Keramik- oder Diamantpartikeln besetzten Honahnen, bearbeiten dabei die Laufbahnoberfläche in einer translatorischen und rotatorischen Schnittbewegung. Dabei entsteht ein charakteristischer Kreuzschliff, dessen Honriefen die Aufgabe haben, Motoröl auf den Laufflächen zu halten. Das Schleifmittel in den Honsteinen kann in Kunstharz, metallisch oder keramisch gebunden sein. Der Prozess ist üblicherweise mehrstufig ausgelegt, wobei auf das Vor- bzw. Schrupphonon ein Zwischenhonschritt folgt. Bei LDS-Spritzschichten erzeugt das Fertighonen eine zum Erzielen von Reibungsvorteilen möglichst glatte Oberfläche. Diese Honung wird auch als Spiegelhonung bezeichnet und ist durch das Öffnen von Poren möglich, die anstelle tieferer Honriefen ein hohes Ölrückhaltevolumen bieten. Maßgebliche Parameter beim Honen sind der Anpressdruck der Honleisten auf die Laufflächen sowie Drehzahl und Geschwindigkeit der Auf- und Abbewegung der Honahle [60–62].

2.1.2 Nanoskaliger Verschleiß im System Kolbenring/Zylinderlaufbahn

Das System Kolbenring/Zylinderlaufbahn zeichnet sich durch extrem niedrige Verschleißraten aus, die im Bereich weniger nm/h liegen, was u. a. mittels Radionuklidtechnik nachgewiesen wurde [63]. Der Grund dafür sind mikrostrukturelle und chemische Veränderungen der metallischen Reibpartner unterhalb ihrer Oberflächen. Bei ausreichender Scherbeanspruchung bildet sich eine nanokristalline Zone unterhalb der Kontaktfläche durch einen Dehnungsaufbau aus. Verschleiß äußert sich in einem Ablösen weniger Nanometer großer Partikel aus dieser Zone. Grundlage dieses Modells ist die Annahme, dass Verschleiß und Reibung mit den physikalischen Eigenschaften der Grenzfläche und den mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe unterhalb ihrer Oberflächen gekoppelt sind. Die hervorragenden Eigenschaften nanokristallinen Materials wie z. B. eine gesteigerte Festigkeit und Härte bei gleichzeitig steigender Duktilität gibt Abbildung 2.11 wieder [64].

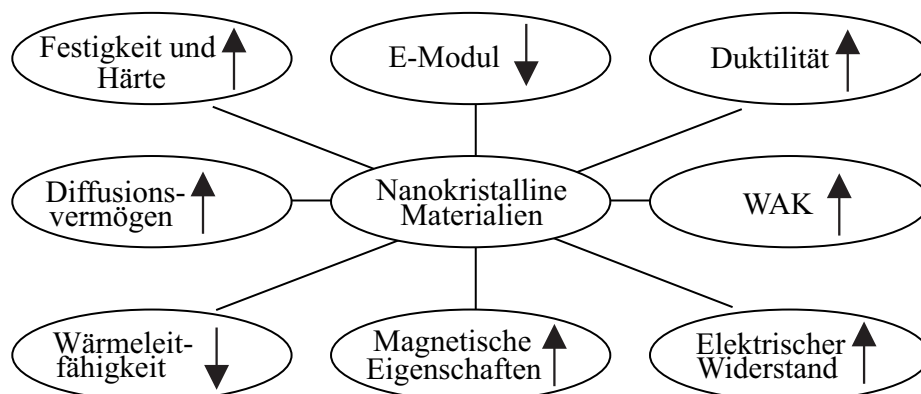


Abbildung 2.11: Die Eigenschaften nanokristallinen Materials im Vergleich zu grobkörnigem Vergleichsmaterial. Ein nach oben gerichteter Pfeil bedeutet eine Verbesserung, ein nach unten gerichteter eine Verschlechterung der Eigenschaft. Abbildung nach [64].

Der genaue Entstehungsgrund der nanokristallinen Schichten im Metall-Metall-Kontakt ist bislang nicht eindeutig geklärt. RIGNEY ET AL. vermuten, dass der Prozess dem Anfangsstadium des mechanischen Legierens entspricht [65]. Beim ungeschmierten Gleitverschleiß weicher Materialien (Pb-Sn) bildet sich eine vermischte Schicht nanokristalliner Struktur über dem verformten Grundmaterial [66]. Es besteht eine scharfe Grenze zwischen der nanokristallinen Schicht und dem verformten Material, die mit einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung einhergeht [67]. Abbildung 2.12 zeigt den typischen Aufbau einer solchen Randschicht. Sie besteht aus einer obersten tribochemischen Reaktionsschicht, einer nanokristallinen Schicht mit ca. 10 nm Korngröße (Zone 3) und einer darunterliegenden Zone, die einen Verformungsgradienten aufweist (Zone 2). Dieser Gradient reicht von stark geschertem Material im

Interface zur nanokristallinen Zone bis zu wenig verformtem Grundmaterial (Zone 1). Die mechanischen Eigenschaften von Zone 2 und 3 entsprechen nicht mehr denen des Grundmaterials. Durch die Vermischung harter Partikel und den zahlreichen Korngrenzen des nanokristallinen Materials steigt die Härte an, und auch das elastische Verhalten ändert sich. Ein Einfluss auf den Reibwert ist ebenfalls möglich. Die Bildung nanokristalliner Schichten bei Metallen unter Gleitverschleiß wird in zahlreichen Veröffentlichungen u. a. von BÜSCHER, POURZAL und FISCHER beschrieben [68–72]. Die Entstehung wird hier durch die Bildung und Bewegung von Versetzungen aufgrund plastischer Verformung bei der Gleitverschleißbeanspruchung erklärt, die eine dynamische Rekristallisation bewirken. Versetzungszellen bilden sich unter starker Verformung, die durch Oberflächenzerrüttung oder Gleitverschleiß hervorgerufen werden können. Diese Effekte wurden sowohl für Grauguss als auch für übereutektische AlSi-Legierungen nachgewiesen [73–77].

Einen großen Einfluss auf das Verschleißverhalten der Zylinderlaufbahn im späteren Motorbetrieb hat insbesondere der Einlauf. Im FVV-Forschungsvorhaben⁹ *Tribomutation/Zylinderzwickel* konnte von KEHRWALD und KOPNARSKI nachgewiesen werden, dass sich ein härterer Einlauf positiv auf das Verschleißverhalten im Zylinderzwickel von Verbrennungsmotoren auswirkt [78]. Im Nachfolgeprojekt *Tribomutation II* wurde von SCHERGE aufgezeigt, dass der positive Effekt des Einlaufs auch schon vorab durch eine geeignete Oberflächenendbearbeitung erfolgen kann. Es wird eine Endbearbeitung mit einem hohen Anteil reibender Wechselwirkung empfohlen [79].

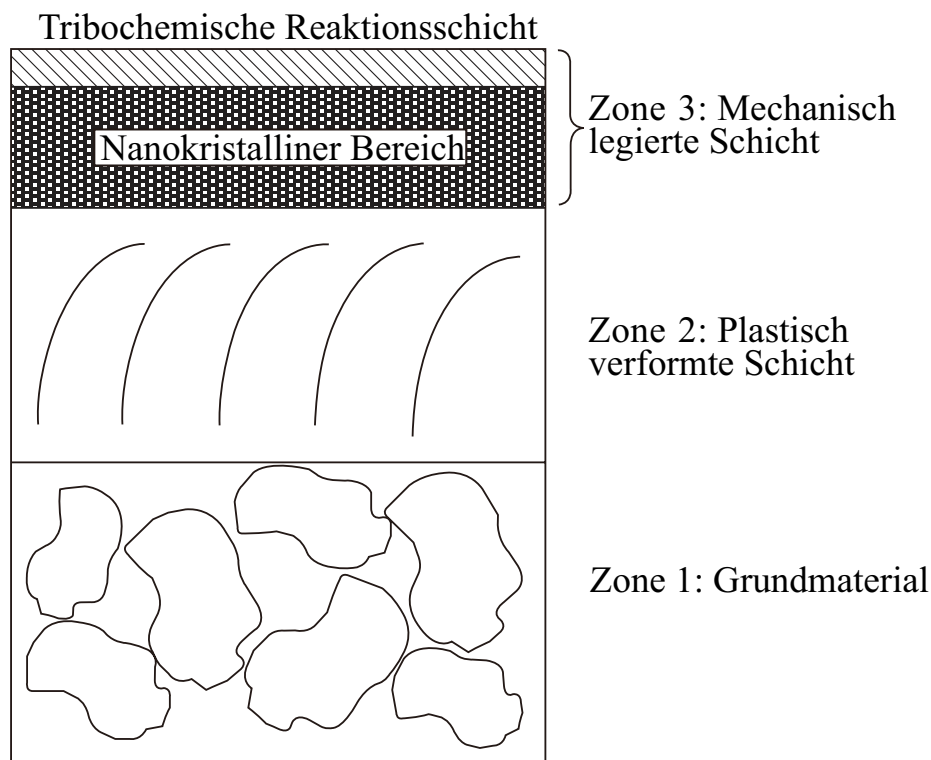


Abbildung 2.12: Aufbau der Randzone einer Oberfläche im Metall/Metall-Kontakt nach BÜSCHER [80].

HAHN beschreibt in ihrer Arbeit die zuvor geschilderten mechanischen und chemischen Veränderungen der Oberflächen in GG-Dieselmotoren-Zylinderlaufbahnen. Diese tribologisch induzierten Gefügeveränderungen sind dabei abhängig von der Kolbenringposition (Abbildung 2.13) [14]. Im Bereich oberhalb des oberen Totpunkts (oOT) fanden sich amorphe, C-reiche Ablagerungen sowie metallische und metalloxidische Partikel. Nur im Bereich des Hubes, in dem elastohydrodynamische Schmierung vorherrscht, konnte die Ausbildung eines Tribofilms nachgewiesen werden; mikrostrukturelle Veränderungen waren

⁹Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen e.V., Frankfurt am Main

hier nicht nachweisbar. In den Bereichen OT und UT konnte eine chemisch-mechanisch legierte, einige zehn Nanometer dicke Schicht und stark plastisch verformtes Gefüge nahe der Oberfläche nachgewiesen werden. HAHN folgert aus dem chemisch-mechanischen Legieren der Oberfläche in Verbindung mit geringen Verschleißraten des Systems Kolbenring-Zylinderlaufbahn das Entstehen einer nanokristallinen (nk) Randzone [14, 81, 82].

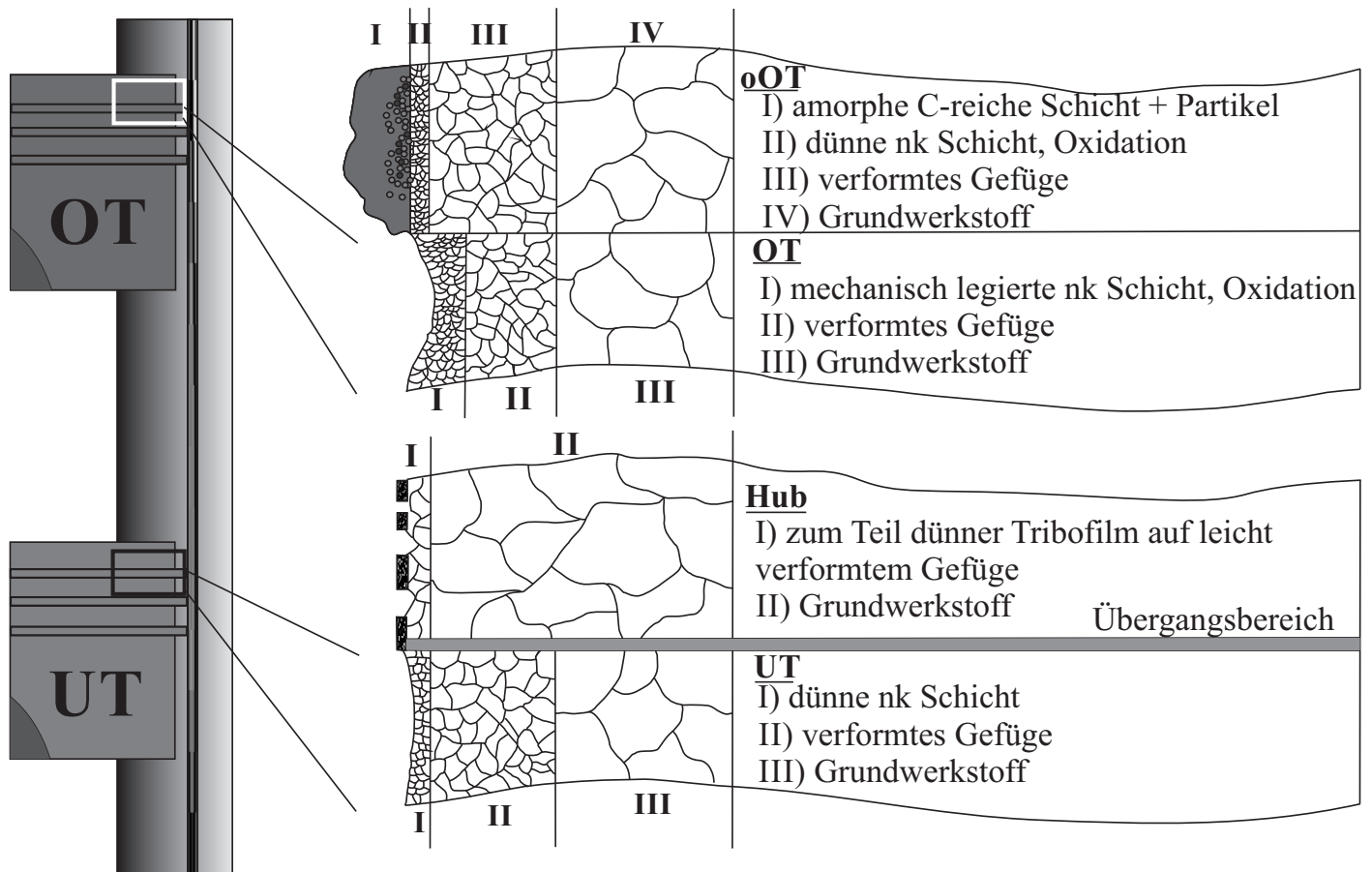


Abbildung 2.13: Gefügeveränderungen im Querschnitt entlang eines Motorenzylinders nach HAHN [14].

2.2 Korrosion von Metallen

Hinter der Korrosion (lat.: *corrodere* = zernagen, zerfressen) von Metallen steht eine irreversible Reduktions-Oxidations-Reaktion zwischen dem Metall und einem in der Umgebung anwesenden Oxidationsmittel. Laut DIN EN ISO 8044 ist der Begriff Korrosion als „*physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalles, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann*“ definiert. Unter gewissen Bedingungen sind einige Metalle in der Lage, sich der Korrosion zu erwehren. Nach LANDOLT ist die Korrosionsbeständigkeit eines Systems von den verwendeten Materialien (Passivität, Ruhepotential), der mechanischen Beanspruchung (Zug- bzw. Druckspannungen, tribologische Beanspruchung der Oberfläche), dem chemischen Umfeld (pH-Wert, Salzgehalt) und physikalischen Parametern (Druck, Temperatur) abhängig. Abbildung 2.14 gibt diese Zusammenhänge wieder.

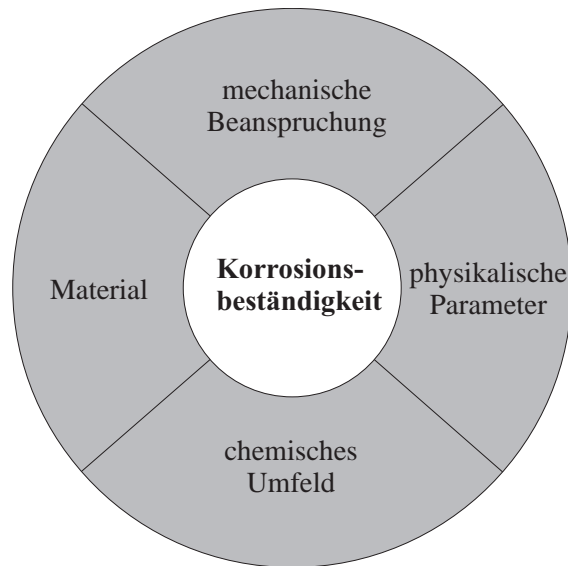
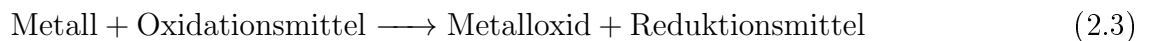


Abbildung 2.14: Korrosionssystem nach LANDOLT [83].

Korrosion findet freiwillig statt, weil der korrodierte Zustand eines Metalls thermodynamisch stabiler ist als sein elementarer Zustand. Spontane Reaktionen laufen immer unter der Abnahme der GIBBS'schen freien Energie G ab:

$$\Delta G < 0 \quad (2.2)$$

Die Korrosion von Eisen in Anwesenheit von Salzsäure (HCl) zu FeCl_2 findet beispielsweise nach Gleichung 2.4 statt. Es handelt sich hierbei um eine sogenannte Säure- bzw. H-Korrosion, bei der die Oxidation des Metalls immer untrennbar mit der Reduktion des Oxidationsmittels verbunden ist:



Bei Korrosionsprozessen findet ein Ladungsaustausch von Metall und Oxidationsmittel in Form von Ionen über einen Elektrolyten statt. Daher wird bei einer solchen chemischen Umwandlung von einer elektrochemischen Reaktion gesprochen, die sich in eine anodische (Gleichung 2.5) und eine kathodische Teilreaktion (Gleichung 2.6, Bildung von Wasserstoff H) trennen lässt. Diese sogenannten Halbzellenreaktionen finden nicht an derselben, sondern an unterschiedlichen Stellen des Metalls statt.

Anodische Teilreaktion:



Bei der anodischen Teilreaktion gibt das Metall in der Diffusionsschicht zwischen Metalloberfläche und Elektrolyt Elektronen ab. Daraufgehend geht es als Ion in Lösung.

Kathodische Teilreaktion:



Bei der kathodischen Teilreaktion werden zwei Wasserstoffprotonen durch vom Metall abgegebene Elektronen an der Elektrodenoberfläche reduziert. Der Wasserstoff verlässt daraufhin die Elektrode im gasförmigen Zustand oder wird im Elektrolyten gelöst.

Gesamtreaktion:

Metalle werden in der sogenannten Redoxreihe nach ihrem Elektrodenpotential bei Standardbedingungen (25 °C Umgebungstemperatur, 1 bar Umgebungsdruck, 1 mol L⁻¹ Konzentration des Elektrolyten) in Bezug auf die Wasserstoff-Platin-Elektrode (SHE, *Standard Hydrogen Electrode*) aufgelistet. Die Reaktion in Gleichung 2.5 hat dabei ein Standardpotential U^0 von -0,44 V. Je größer der Wert des Standardpotentials ist, desto edler ist das jeweilige Element und lässt sich somit schwerer oxidieren. Die NERNST-Gleichung¹⁰ in allgemeiner Form erlaubt bei Kenntnis des Standardpotentials U^0 die Berechnung beliebiger Elektrodenpotentiale. Sie macht die Abhängigkeit des Redoxpotentials U_{rev} von der Elektrolyttemperatur und seiner Konzentration deutlich und lautet:

$$U_{\text{rev}} = U^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod (a_{\text{ox}})^j}{\prod (a_{\text{red}})^k} \quad (2.8)$$

mit dem Standardpotential U^0 , der universellen Gaskonstante R , der absoluten Temperatur T , der Faradaykonstante $F = 96,485 \text{ C mol}^{-1}$, der Anzahl der übertragenden Elektronen n , den Aktivitäten der oxidierten und reduzierten Spezies a_{ox} und a_{red} sowie den stöchiometrischen Koeffizienten j und k .

Die Elektrodenreaktionen sind von der Rate der Ladungsübertragungen in der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt abhängig. Dabei wird der exponentielle Zusammenhang des elektrischen Stroms vom Elektrodenpotential von der BUTLER-VOLMER¹¹-Gleichung beschrieben:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha z F (U - U_0)}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} (U - U_0) \right] \right\} \quad (2.9)$$

mit der Stromdichte i , der Austauschstromdichte i_0 , dem Elektrodenpotential U , dem Gleichgewichtspotential U^0 , der absoluten Temperatur T , der Ladungszahl z , der Faradaykonstante F , der universellen Gaskonstante R und dem Durchtrittsfaktor α [83–86].

Einige Metalle wie z. B. Aluminium und bestimmte Fe-Basis-Legierungen sind in der Lage, sich durch Ausbildung einer sogenannten Passivschicht vor Korrosion zu schützen. Bei Stählen ist hier insbesondere das Element Chrom ab einem Legierungsanteil von 10,5 % für die Ausbildung einer wenigen Nanometer dicken Oxidschicht verantwortlich. Sie sorgt dafür, dass die Auflösungsrate des Metalls ab einem bestimmten Potential erheblich herabgesetzt wird. Die Passivschicht bildet sich aus, wenn das Passivierungspotential des Metalls überschritten wurde. Dies kann durch anodische Polarisierung (anodische Passivierung) oder eine Reaktion mit einem Oxidationsmittel (spontane Passivierung) der Fall sein. Passivschichten können in Anwesenheit von Chloriden zerstört und durch mechanische Einflüsse beschädigt werden; die Korrosion des darunter liegenden Metalls schreitet in korrosiven Medien daraufhin unvermindert voran.

Stromdichte-Potentialkurven

Nach dem Faradaygesetz

$$Q = n \cdot F \cdot n_i \quad (2.10)$$

fließt eine proportionale Ladung Q , wenn n_i Mol eines Stoffes reagieren. Die Ladungszahl n drückt hier den stöchiometrischen Koeffizienten der Elektronen in der Gleichung für die Elektrodenreaktion aus. Die Rate einer elektrochemischen Reaktion ist also proportional zur Stromdichte, die durch die Grenzflä-

¹⁰nach Walther Hermann Nernst (1864-1941), deutscher Chemiker

¹¹nach John Alfred Valentine Butler (1899-1977), britischer Chemiker und Max Volmer (1885-1965), deutscher Chemiker

che von Elektrode und Elektrolyt fließt. Stromdichte-Potentialkurven ermöglichen durch Auftragen der Stromdichte im logarithmischen Maßstab über dem Elektrodenpotential einen Einblick in die Kinetik elektrochemischer Reaktionen.

Um Stromdichte-Potentialkurven zu messen, findet eine Drei-Elektroden-Anordnung bestehend aus Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode sowie als Gleichstromquelle ein Potentiostat Anwendung. Der Potentiostat ist im Prinzip ein elektrischer Verstärker, der den Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode so regelt, dass die Potentialdifferenz zwischen ihnen konstant bleibt. Die Kurve ergibt sich nun durch Aufprägung eines konstanten Potentials bei gleichzeitiger Messung des sich ergebenden Stroms (potentiostatische Messung). Der Strom wird auf die Oberfläche der Arbeitselektrode bezogen, um eine Stromdichte zu erhalten. Die Zeit, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, hängt stark von den Testbedingungen ab.

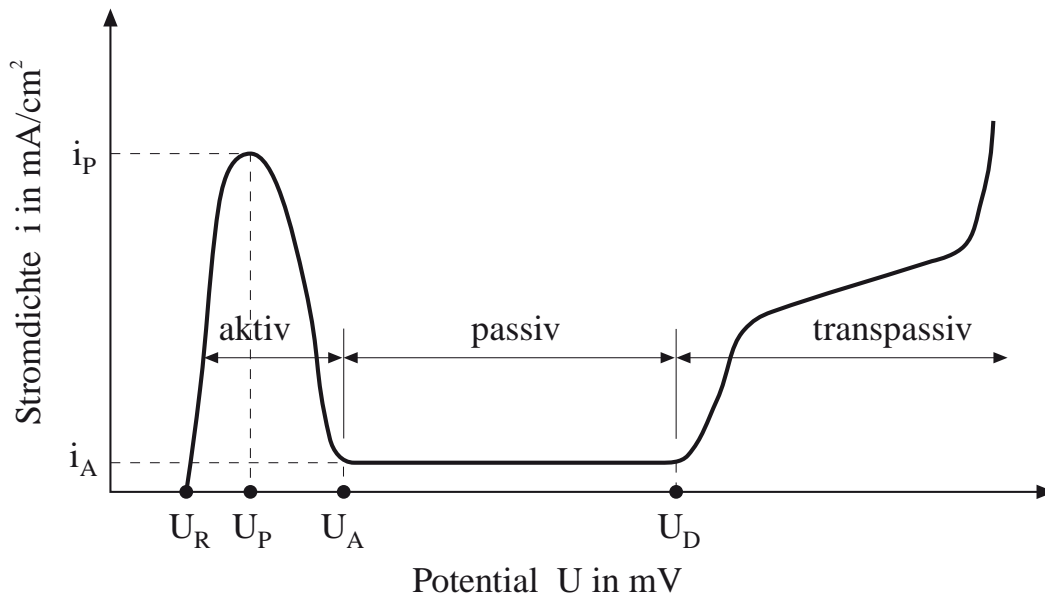


Abbildung 2.15: Darstellung einer Stromdichte-Potentialkurve eines Chromstahls unter Wasserstoffkorrosion nach [87].

Alternativ kann durch lineares Abfahren eines Potentialbereichs eine potentiodynamische Polarisationskurve gewonnen werden, die nicht dem Gleichgewichtszustand entsprechen muss. Bei der Messung potentiodynamischer Polarisationskurven von passivierbaren Metallen ergeben sich unterschiedliche Bereiche in den Kurven, nämlich der aktive, passive und transpassive Bereich. Im passiven Bereich markiert die sogenannte Passivstromdichte die niedrigsten messbaren Ströme; das Metall ist hier durch die aufgebaute Passivschicht geschützt. Im transpassiven Bereich nach Überschreitung des Durchbruchpotentials steigt die gemessene Stromdichte durch den Zusammenbruch des Passivfilms und der Oxidation des Wassers im Elektrolyten erheblich an. Wird der Potentialbereich nun wieder aus dem anodischen in den kathodischen Bereich zurückgefahren, sind einige Metalle in der Lage zu repassivieren. Bei dem sogenannten Repassivierungspotential baut sich die Passivschicht erneut auf und das Metall ist wieder vor Korrosion geschützt [83, 86–88].

2.2.1 Korrosionserscheinungen an konventionellen Graugusslaufbahnen

Werden Otto- oder Dieselmotoren mit schwefelhaltigem Kraftstoff betrieben, bilden sich schweflige Säure (H_2SO_3) und Schwefelsäure (H_2SO_4) bei Anwesenheit von Wasser (H_2O) und Schwefeldioxid (SO_2):





Diese Säuren im Verbrennungsgas greifen die Zylinderlaufbahnen in Motoren an; Schwefelsäure reagiert mit Eisen und Sauerstoff zu Eisen(II)-sulfat (FeSO_4):

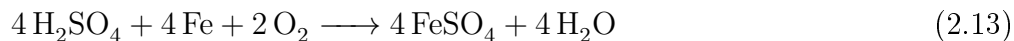


Abbildung 2.17 zeigt die Korrosion einer GG-Zylinderlaufbuchse im Querschliff. Die untersuchte Probe stammt aus einem befeuerten Schlechtspritleuf eines 12,8 l Reihen-Sechszylinder LKW-Motors, der mit Dieselkraftstoff mit einem Schwefelgehalt von 600 ppm betrieben wurde. Die Probe wurde im Bereich des oberen Totpunkts aus Zylinder 1 an der Stelle entnommen, an dem das rückgeführte Abgas in den Zylinder eingeleitet wurde. Die Oberfläche ist stark korrodiert, was an der dicken Oxidbelegung der Oberfläche zu erkennen ist. Die ehemals glatt gehonte Oberfläche ist nicht mehr vorhanden. Der hier vorhandene starke Verschleiß wurde auch von Rußpartikeln vorangetrieben, die über die Abgasrückführung in den Zylinder eingetragen worden sind. Die negativen Auswirkung von Ruß auf den Verschleiß sind bekannt [89, 90]. Eine derart tiefe Korrosion und Laufflächenerosion führen zu einem stark erhöhten Ölverbrauch des Motors und einer erheblich verminderten Kompression. Bei weiterem Fortschreiten ist mit einem Totalausfall zu rechnen.

Die Schwefelsäure korrodiert die Laufbahn nicht nur direkt, sondern wirkt auch als Katalysator zur Bildung von hochmolekularen Harzen, die aus Oxidationsprodukten von Komponenten des Motoröls bestehen. Die daraus resultierenden Ablagerungen wirken abrasiv und können die Zylinderlaufflächen in erheblichem Maße verschleifen. Diese Art des kombinierten Angriffs ist auch bei PKW-Dieselmotoren wohl bekannt, wobei das Phänomen insbesondere bei erhöhten Kaltbetriebsanteilen beobachtet wurde, was mit dem Schwefelsäuretaupunkt zusammenhängt [16]. YAHAGI ET AL. untersuchten die Auswirkungen von Schwefelsäure und Ruß im Schmieröl auf den Verschleiß von Zylinderlaufbahnen aus Grauguss in einem reversierenden Gleitverschleiß-Tribometer. Als Gegenkörper wurden hartverchromte Kolbenringe eingesetzt. Mittels FTIR-Spektrometer¹² wurde nachgewiesen, dass die Beimischung von Schwefelsäure zu einer Auflösung des AW-Additivs ZnDTP führte. Der Verschleiß stieg in der Folge erheblich an [91].

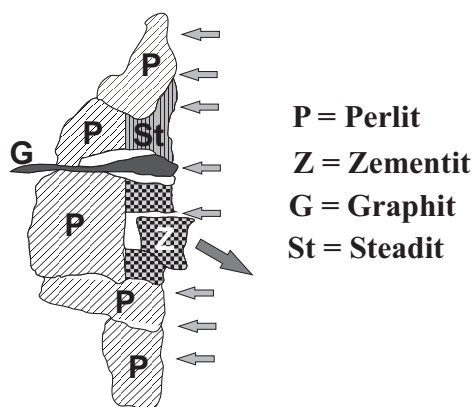


Abbildung 2.16: Korrosion einer GG-Zylinderlaufbuchsenoberfläche eines Schiffsdieselmotors unter Einwirkung auskondensierter Schwefelsäure. Es kommt zu einer Auflösung der Matrix und beim Überfahren des Kolbenringes in der Folge zu Ausbrüchen harter Phasen wie Zementit und dem Phosphideutektikum Steadit [92].

Die Problematik hoher Schwefelgehalte im Kraftstoff ist insbesondere bei Schiffsdieselmotoren bekannt. Hier puffert das Öl durch alkalische Zusätze einen Teil der bei der Verbrennung entstehenden Säuren.

¹²Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer

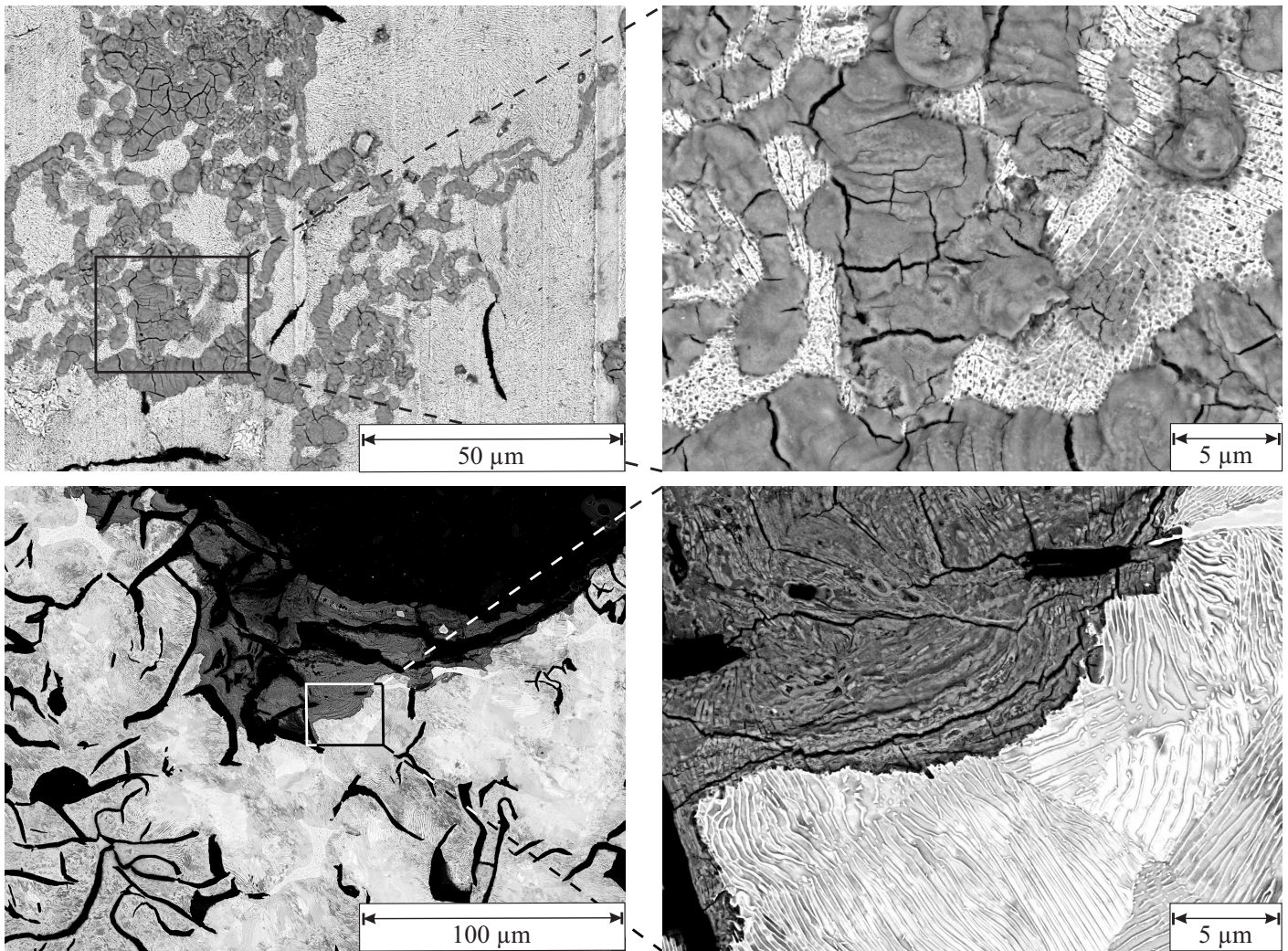


Abbildung 2.17: Korrosion einer GG-Zylinderlaufbuchse aus einem LKW-Schlechtspritlauf mit 600 ppm Schwefel im Kraftstoff. Oben: Oberfläche im Bereich des Hubes, korrosiver Angriff und Oxidbelag. Unten: Querschliff aus dem Bereich des oberen Totpunkts, sehr starker Verschleiß und Oxidbelag. Rückstreuелектроненконтраст im Rasterelektronenmikroskop.

Außerdem wird bei solchen Zweitaktmotoren üblicherweise kein Abgas rückgeführt, sodass ein Korrosionsangriff der Laufflächen trotz wesentlich höherer Schwefelgehalte des Schweröls (bis zu 4,5 Gew.-%) nur abgeschwächt auftritt [93]. Der Schadensmechanismus in Schiffsdieseln mit Graugusslaufbahnen wird von DEMMERLE ET AL. als Angriff der Matrix mit einem Herauslösen der Hartphase Zementit beschrieben, die in der Folge die Oberfläche im Dreikörperverschleiß weiter schädigen kann (Abbildung 2.16). Die Zylinderwandtemperatur wird speziell so ausgelegt, dass der Taupunkt von Wasser (und damit der Schwefelsäure) im Betrieb nicht unterschritten wird [92]. Zusätzlich kommt es hier jedoch zur sulfatinduzierten Heißgaskorrosion (auch: Sulfidation), da Schweröl oftmals Schwermetalle wie Vanadium (Bildung von Vanadaten) enthalten kann. Salzschnmelzen greifen u. a. die Auslassventile von Schiffsdieselmotoren an und zeigen sich in einer typischen Pflastersteinstruktur [94].

2.2.2 Korrosionserscheinungen an lichtbogendrahtgespritzten Laufbahnen

Als Werkstoffe thermisch gespritzter Zylinderlaufbahnen in PKW-Verbrennungsmotoren finden im Augenblick typischerweise niedriglegierte Stähle Anwendung. Diese sind nicht in der Lage, eine stabile, vor Korrosion schützende Passivschicht aufzubauen. Abbildung 2.18 zeigt REM-Aufnahmen eines Querschliffs einer lichtbogendrahtgespritzten Zylinderlaufbahn aus einem V6-Ottomotor, der in einem

Stadtdauerlauf in China getestet wurde. Das Aggregat hat eine Gesamtleistung von 30.000 km bei einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 11 km/h absolviert. Das Fahrzeug wurde mit Ottokraftstoff der Güte RON 93 betrieben, der Schwefelgehalte von 200 ppm und Wassergehalte von 1200 ppm aufweisen kann. Es zeigt sich Spaltkorrosion an der Laufbahnoberfläche, die vermutlich von auf der Oberfläche kondensierten Abgasen herrührt. Thermische Spritzschichten zeichnen sich durch zahlreiche Ungängen in ihrem Aufbau aus. Im vorliegenden Fall liegt eine Splatgrenze, also die Grenzfläche zweier Spritzpartikel, zur Oberfläche hin geöffnet vor. Das korrosive Abgaskondensat hat so die Möglichkeit, sich in dem Spalt anzusäuern und Korrosion auszulösen.

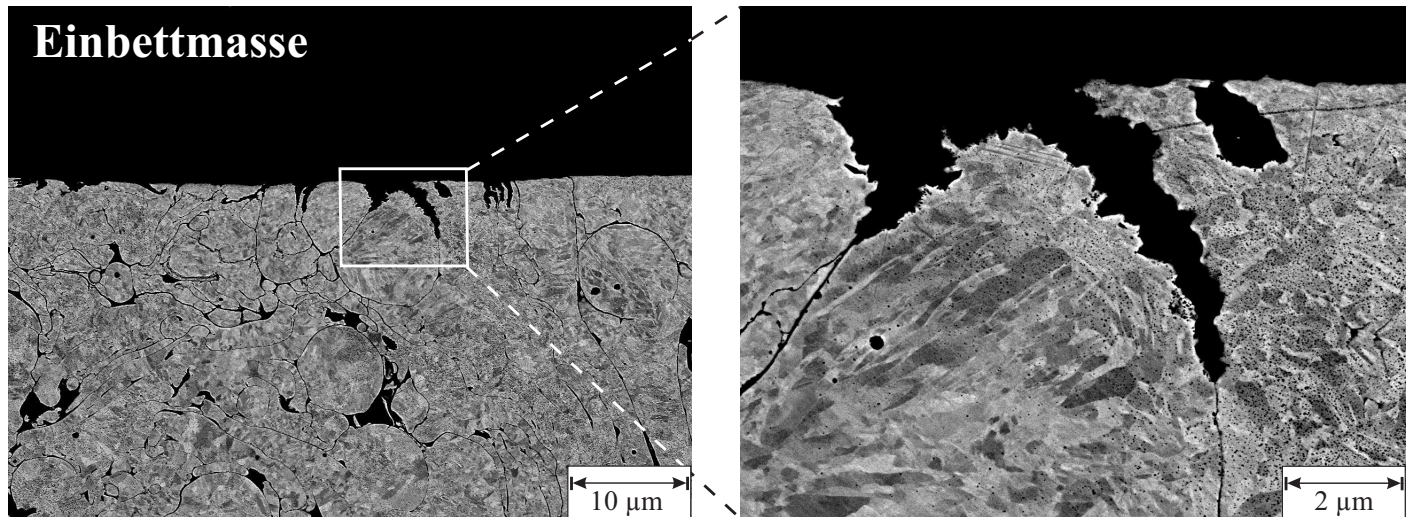


Abbildung 2.18: Spaltkorrosion an nicht-korrosionsbeständiger LDS-Schicht nach Schlechtspritleauf (Stadtdauerlauf in China), Querschliff aus dem Bereich des oberen Totpunkts, Rückstreuelektronenkontrast im Rasterelektronenmikroskop.

Bei dem untersuchten Motor wurde auch Korrosion deutlich unterhalb der Oberfläche festgestellt. Abbildung 2.19 zeigt Korrosionsmarken um einzelne Splats herum. Auch hier ist Spaltkorrosion der wirkende Mechanismus, der ganze Schichtteilchen aus der Oberfläche herauslösen kann. Hier zeigt sich auch, dass Spritzschichten offene Systeme sind, in denen sich Öl, aber auch korrosive Medien wie Abgaskondensate bis in gewisse Tiefen verteilen können.

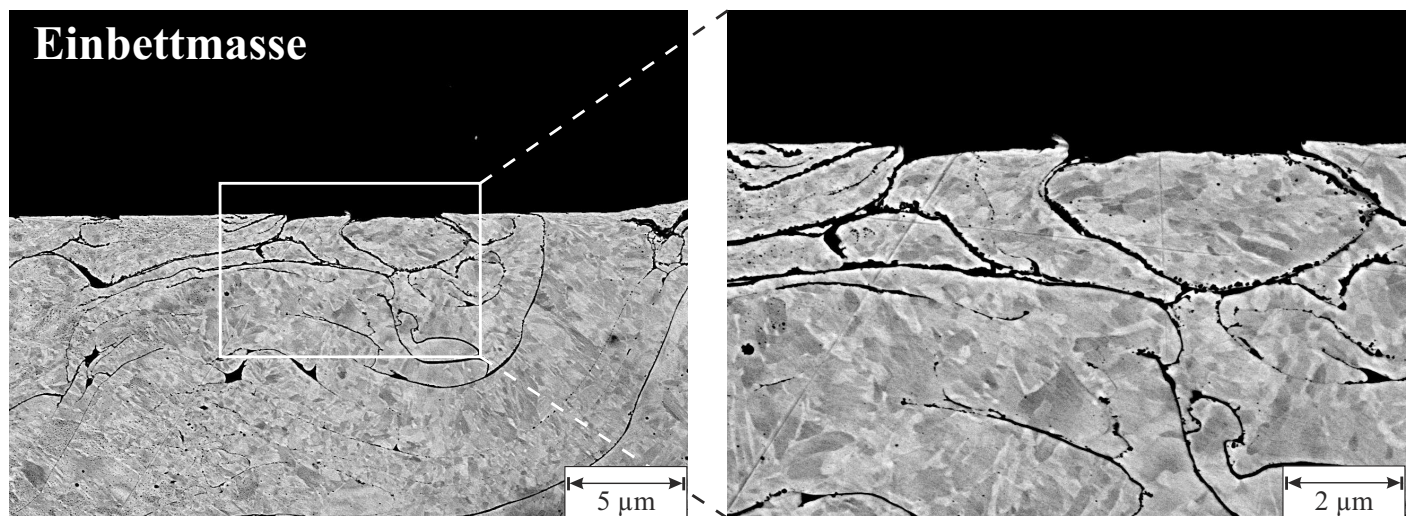


Abbildung 2.19: Korrosion entlang der Splatgrenzen an nicht-korrosionsbeständiger LDS-Schicht nach Schlechtspritleauf (Stadtdauerlauf in China), Herauslösen von Splats, Querschliff aus dem Bereich des oberen Totpunkts, Rückstreuelektronenkontrast im Rasterelektronenmikroskop.

Abbildung 2.20 zeigt einen dritten Korrosionsmechanismus, der bei den Zylinderlauflächen des Motors aus dem China-Stadtdauerlauf festgestellt werden konnte. Hierbei handelt es sich um gleichmäßige Flächenkorrosion. Es ist davon auszugehen, dass die Zylinderlaufbahnoberfläche hier gleichmäßig mit Abgaskondensat benetzt war, und dieses längere Zeit auf sie einwirken konnte (z. B. nach dem Abstellen des Fahrzeugs über Nacht). Die Korrosion zeigt sich als gleichmäßiger Abtrag der Oberfläche, der wenige μm tief ins Material reicht.

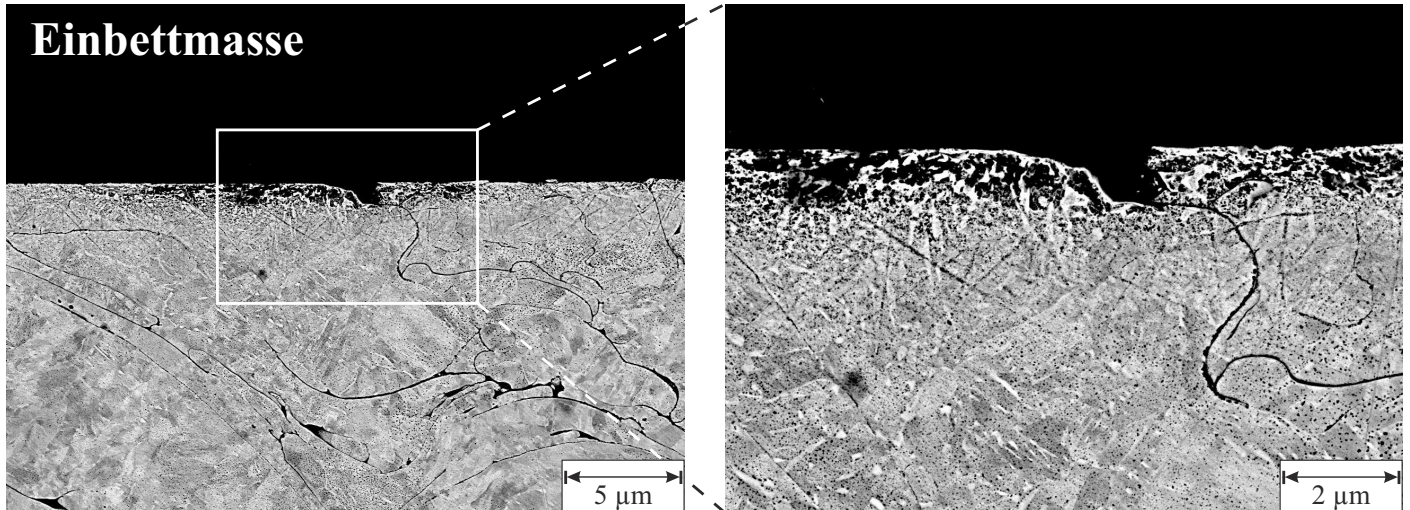


Abbildung 2.20: Flächige Korrosion von nicht-korrosionsbeständiger LDS-Schicht nach Schlechtsprittlauf (Stadtdauerlauf in China), Querschliff aus dem Bereich des oberen Totpunkts, Rückstreuungselektronenkontrast im Rasterelektronenmikroskop.

Korrosionsschutz mittels thermischem Spritzen

Korrosionsschutzschichten, die mittels thermischen Beschichtungsverfahren appliziert wurden, bestehen beim kathodischen Schutz üblicherweise aus Zink oder Aluminium. Sie werden z. B. zum Schutz von Brücken und anderen Bauwerken eingesetzt. Die so aufgetragenen anodischen Schichten wirken als Opferanoden, sodass keine besonderen Anforderungen an ihre Dichtigkeit gestellt werden. Für Anwendungen, die einen hohen Verschleißwiderstand erfordern, sind solche Schichten nicht einsetzbar. Hier kommen z. B. kathodische Schichten aus nichtrostenden Stählen infrage, die einen deutlich edleren elektrochemischen Charakter als das zu schützende Substratmaterial aufweisen. In diesem Fall vermindern jedoch u. a. verfahrensbedingte Poren und Oxide die Korrosionsresistenz der Spritzschicht erheblich, und es besteht die Gefahr der Kontaktkorrosion, wenn der Elektrolyt das Schicht-Substrat-Interface erreicht. In diesem Fall würde nun das Substrat als Opferanode wirken. Die Gefahr der Kontaktkorrosion kann durch den Einsatz von Versiegeln auf Polymerbasis vermindert werden [58, 73, 95].

2.3 Verschleiß- und korrosionsbeständige Stähle

Die Kategorie der korrosionsbeständigen Stähle teilt sich in die der ferritischen, martensitischen, austenitischen und Duplex-Stähle, die ein ferritisches-austenitisches Gefüge aufweisen. Wichtigstes Element zur Gewährleistung von Korrosionsbeständigkeit in diesen Werkstoffen ist Chrom, das nach DIN EN 10088-1 ab einem Legierungsanteil von 10,5 % im Stahl für die Ausbildung einer Passivschicht in Anwesenheit von Sauerstoff sorgt. Diese nur wenige nm dicke Oxidschicht ist chemisch inert und schützt so den darunter liegenden Werkstoff vor Korrosion. Bei einer Beschädigung der Passivschicht kann bei erneutem Kontakt mit Sauerstoff eine Neubildung erfolgen. Ein wichtiges Kriterium nichtrostender Stähle ist ihre Beständigkeit gegen Lochkorrosion. Diese drückt sich in der sogenannten Wirksumme WS (auch PREN, *Pitting Resistance Equivalent Number* genannt) aus:

$$W = \%Cr + 3,3 \cdot Mo + a \cdot \%N \quad (2.14)$$

Für den Vorfaktor a , der den Gehalt von Stickstoff wichtet, werden üblicherweise Werte zwischen 10 und 30 angenommen.

Ist neben einer chemischen Beständigkeit des Werkstoffs auch ein hoher Verschleißwiderstand gefordert, kommt der Einsatz nichtrostender Stähle mit martensitischem Gefüge in Frage. Der Werkstoff X20Cr13 (1.4021) stellt die Grundgüte der martensitischen Chromstähle dar, die neben einer moderaten Korrosionsbeständigkeit eine sehr gute Verschleißbeständigkeit und Schnitthaltigkeit aufweisen. Durch Erhöhung des Kohlenstoffgehalts (z. B. in der Güte X46Cr13, 1.4034) steigt die Aufhärtung. Chrom sorgt für eine hohe Einhärtung, sodass diese Stähle lufthärtend sind. Molybdän erhöht den Widerstand gegen Lochkorrosion (X39CrMoV17-1, 1.4122). Diese Werkstoffe werden typischerweise im vergüteten Zustand als Messerstähle, für Pumpenbauteile und Ventile eingesetzt. Die Anlasstemperaturen nach dem Härten liegen üblicherweise $> 600^\circ\text{C}$, da sich bei Temperaturen von 400°C Chromkarbide ausscheiden können, was zu einer Chromverarmung in der Matrix führen kann. Abbildung 2.21 verdeutlicht den Einfluss des Kohlenstoffs und Stickstoffs auf das isotherme Zustandsschaubild von Chromstählen bei 1050°C . Beide Elemente sind starke Austenitstabilisierer, sodass sie das γ -Gebiet erweitern und so die Abschnürung des selbigen durch Chrom verhindern [96, 97].

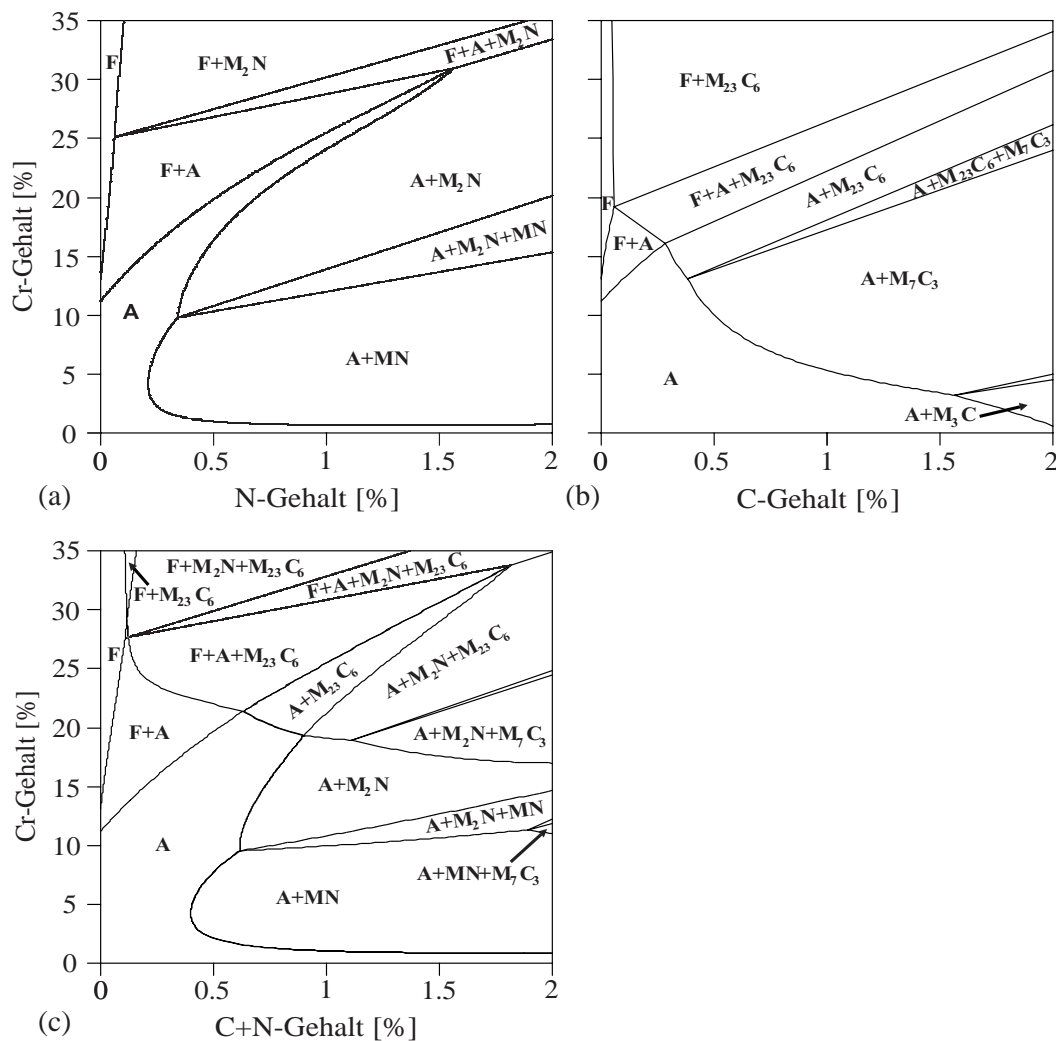


Abbildung 2.21: Einfluss des Kohlenstoffs und Stickstoffs auf das isotherme Zustandsschaubild von Chromstählen bei 1050°C , berechnet mittels Thermo-Calc: (a) System Fe-Cr-N, (b) System Fe-Cr-C, (c) System Fe-Cr-C-N für ein Verhältnis C/N von 0,85 [97].

2.4 Ziel der Arbeit

Entwicklung einer bio- und schlechtspritbeständigen Beschichtung für die Zylinderlaufbahnen von PKW-Verbrennungsmotoren

HAHN zeigt in ihren Arbeiten, dass thermische Spritzschichten auf Basis niedriglegierter Stähle alle Anforderungen an die Werkstoffe für Zylinderlaufbahnen erfüllen und den bisher eingesetzten Grauguss EN-GJL-250 hinsichtlich des Laufbahnverschleißes und anderer Eigenschaften sogar übertreffen [14, 81, 82, 98]. Die bislang untersuchten Schichten sind jedoch nicht in der Lage, eine stabile Passivschicht auszubilden, welche die Laufbahn wirksam vor Korrosion unter Einwirkung von Kondensaten schwefelhaltigen Schlechtsprits schützen kann.

Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, eine bio- und schlechtspritbeständige Beschichtung für Zylinderlaufbahnen mit weiter verbesserten mechanisch-tribologischen Eigenschaften zu entwickeln. Dazu sollen unterschiedliche Spritzzusätze auf Basis nichtrostender Stähle zunächst im Lichtbogendrahtspritzprozess auf die Zylinderlaufbahnen bisher eingesetzter Motoren gegeben und anschließend gehont werden. Die gewählten Materialien sollen kommerziell verfügbar sein. Da die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Materialien von denen, die bisher eingesetzt wurden, abweichen, müssen bestimmte Beschichtungsparameter angepasst werden. Die unterschiedlichen Beschichtungen sollen hinsichtlich ihrer Mikrostrukturen, ihren chemischen Zusammensetzungen und ihren mechanischen Eigenschaften charakterisiert werden. Zur genauen Analyse von Phasenzusammensetzung und Korngröße wird EBSD eingesetzt. Die Untersuchung der Randzonen ausgewählter Beschichtungen nach dem Honen und tribologischer Beanspruchung erfolgt im Transmissionselektronenmikroskop.

Eine Untersuchung des Massenverlustes der Schichten unter schlagender Beanspruchung erfolgt im Kavitationsversuch. Die maximal ertragbare Last der neuen Beschichtungen gegen Standard-Serienringe und Kolbenringe mit DLC-Beschichtungen soll im SRV®-Modelltest ermittelt werden. Es soll eine Bestimmung des Laufbahnverschleißes und eine Charakterisierung der Oberflächen nach dem Lauf durchgeführt werden. Neben einer tribologischen Eignung spielt die Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit der Schichten eine zentrale Rolle dieser Arbeit. Sie soll mittels potentiodynamischer Polarisation u. a. in künstlichen Abgaskondensaten, Dauertauchversuchen und Kontaktkorrosionsmessungen ermittelt werden. Eine Erörterung der wirkenden Korrosionsmechanismen erfolgt mittels Elektronenmikroskopie. Da auch ein möglicher Einsatz in LKW-Motoren evaluiert werden soll, werden die Werkstoffe auch auf Graugusssubstrat gegeben, um eine Auswirkung dessen auf die Gefügeausbildung zu untersuchen. Eine Bewertung der tribologischen und elektrochemischen Eigenschaften beschränkt sich jedoch zunächst auf Schichten, die auf AlSi-Substrat appliziert wurden.

Die Anforderungen an die zu entwickelnde Beschichtung lauten:

- Kommerzielle Verfügbarkeit des Ausgangsmaterials
- Problemlose Verarbeitbarkeit in Serienanlagen
- Honbarkeit mittels bestehender Prozesse
- Korrosionsbeständigkeit
- Verbesserte tribologische Eigenschaften (Laufbahnverschleiß und Reibung) im Vergleich zu bestehenden, erfolgreich eingesetzten Schichtsystemen

3 Experimentelle Methoden

3.1 Werkstoffauswahl und Herstellung der Probenmaterialien

3.1.1 Beschichten mittels Lichtbogendrahtspritzen

Für die Innenbeschichtung von Aluminium-Kurbelgehäusen¹ mit 83 mm Innendurchmesser der Zylinder, Aluminium- und Grauguss-Buchsen mit 83 mm und Grauguss-Buchsen mit 132 mm Innendurchmesser kam eine von der DAIMLER AG, F&E ULM entwickelte LDS-Anlage zum Einsatz. Sie verfügt über einen Brenner, der von seinen Abmaßen in zu beschichtende Bauteile eintauchen und in Rotation versetzt werden kann. Die Werkstoffe wurden auf Buchsen unterschiedlicher Durchmesser und Werkstoffe gespritzt, um die daraus resultierenden Einflüsse auf die Gefügeausbildung der Schichten zu erörtern. Der Spritzabstand zwischen LDS-Brenner und Bauteiloberfläche bei den Zylindern und Buchsen mit 83 mm Innendurchmesser betrug 35,5 mm, bei der Grauguss-Buchse mit 132 mm Innendurchmesser 60 mm. Sämtliche Substratmaterialien wurden mittels Hochdruckwasserstrahlen bei ca. 3000 bar Wasserdruck aufgeraut (HAMMELMANN MASCHINENFABRIK GMBH, OELDE), im Falle der Graugussbuchsen unter Zugabe des Abrasivstoffs Granat.

Beim Beschichten wurden die Bauteile auf einem Tisch mit Absaugvorrichtung fixiert, der von einem 6-Achsen-Industrieroboter („KR 210 F“, KUKA AG, AUGSBURG) geführt wurde. Zur Zündung und Aufrechterhaltung des Lichtbogens wurde eine Stromquelle des Typs „VARIO LDS 400 DC“ der ELMA-TECH GMBH, MORSBACH eingesetzt. Zur Zerstäubung und Beschleunigung des abgeschmolzenen Drahtmaterials zur Bauteiloberfläche hin diente Stickstoff der Qualität 5.0. Der Gasstrom teilte sich dabei in der Düse des Brenners in einen Primär- und Sekundärstrahl, wobei das Sekundärgas für die Fokussierung des Spritzkegels verantwortlich war. Die beim Beschichten der Bauteile verwendeten Standardparameter gibt Tabelle 3.1 wieder, wobei diese für einige Drähte angepasst werden mussten, um den Lichtbogen zu stabilisieren und damit einen kontinuierlichen Beschichtungsprozess zu gewährleisten. Den Beschichtungsvorgang eines V6-Kurbelgehäuses und den Freistrahler beim Lichtbogendrahtspritzen zeigt Abbildung 3.1.

Tabelle 3.1: Parameter zur Herstellung von LDS-Schichten auf AlSi-Kurbelgehäusen sowie AlSi- und GG-Buchsen.

Parameter	Größe
Prozessspannung	35 V
Prozessstrom	260 A
Drahtvorschub	7,7 m/min
Drahtdurchmesser	1,6 mm
Brennerrotation	200 U/min
Zerstäubergasmenge	1000 slpm
Sekundärgasmenge	470 slpm

¹AlSi-Gusslegierung EN AC-ALSi7Mg0,3, Kokillenguss und anschließende T64-Wärmebehandlung (lösungsgeglüht und teilausgelagert nach DIN EN 1706)

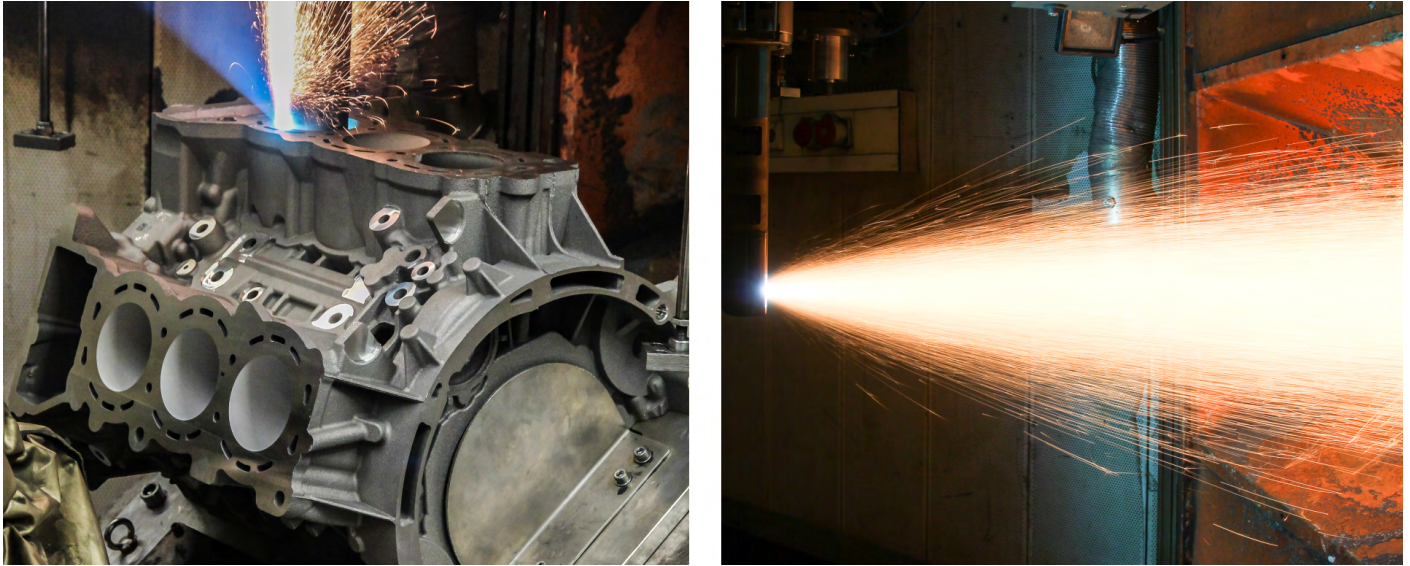


Abbildung 3.1: Beschichtung der Zylinderlaufflächen eines V6-Dieselmotoren-Kurbelgehäuses mittels LDS (links), LDS-Freistrahl (rechts).

Tabelle 3.2 gibt die chemische Zusammensetzung einer ersten Auswahl von Werkstoffen wieder, die zum Beschichten mittels LDS herangezogen wurden. Hierbei handelt es sich um martensitische Chromstähle (Ws.-Nr. 1.4021, 1.4034, 1.4122, 1.4112, 1.4057), deren Zusammensetzung in DIN EN 10088-1 definiert ist. Als Alternative dazu wurden ein Duplex-Stahl (1.4462), ein austenitischer nichtrostender Stahl (1.4316), ein ferritischer nichtrostender Stahl (1.4820) und ein Maraging-Stahl (1.6356) verspritzt, deren Zusammensetzungen in Tabelle 3.3 und Tabelle 3.4 aufgeführt sind. Die Analysen des verwendeten Drahtmaterials (optische Emissionsspektrometrie (OES) und Trägergasheißextraktion) wurden bei der TAZ GMBH, EURASBURG durchgeführt.

Tabelle 3.2: Werkstoffauswahl für verschleiß- und korrosionsbeständige Schichten: Martensitische Chromstähle; Chemische Zusammensetzung nach DIN EN 10088-1 (obere Zeile) und gemäß Analyse (untere Zeile), bestimmt mittels optischer Emissionsspektrometrie (OES) und Trägergasheißextraktion (nur C); Angaben in Gew.-%.

Nr.	Kurzname	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni
1.4021	X20Cr13	0,16 – 0,25	≤ 1,00	≤ 1,50	12,00 – 14,00	–	–
n. Analyse	X20Cr13	0,17	0,41	0,47	12,59	0,01	0,31
1.4034	X46Cr13	0,43 – 0,50	≤ 1,00	≤ 1,00	12,50 – 14,50	–	–
n. Analyse	X46Cr13	0,44	0,42	0,50	13,54	0,02	0,23
1.4122	X39CrMo17-1	0,33 – 0,45	≤ 1,00	≤ 1,50	15,50 – 17,50	0,80 – 1,30	–
n. Analyse	X39CrMo17-1	0,38	0,42	0,69	15,81	0,96	0,45
1.4112	X90CrMoV18	0,85 – 0,95	≤ 1,00	≤ 1,00	17,00 – 19,00	0,90 – 1,30	–
n. Analyse	X90CrMoV18	0,89	0,26	0,45	17,71	0,93	0,37
1.4057	X17CrNi16-2	0,12 – 0,22	≤ 1,00	≤ 1,50	15,00 – 17,00	–	1,50 – 2,50
n. Analyse	X17CrNi16-2	0,19	0,37	0,65	16,06	0,09	1,63

Tabelle 3.3: Alternative Werkstoffauswahl: Duplex-Stahl, austenitischer nichtrostender Stahl, ferritischer nichtrostender Stahl; Chemische Zusammensetzung nach DIN EN 10088-1 (1.4462, ohne Messung von N, nach Norm 0,10 - 0,22 Gew.-%), DIN 8556-1 (1.4316, 1.4820) und gemäß Analyse (untere Zeile), bestimmt mittels optischer Emissionsspektrometrie (OES) und Trägergasheißextraktion (nur C); Angaben in Gew.-%.

Nr.	Kurzname	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni
1.4462	X2CrNiMoN22-5-3	0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	21,00 – 23,00	2,50 – 3,50	4,50 – 6,50
n. Analyse	X2CrNiMoN22-5-3	0,03	0,47	0,87	22,84	2,99	4,88
1.4316	X1CrNi19-9	0,02	≤ 1,40	≤ 1,90	18,20 – 20,80	–	9,20 – 10,80
n. Analyse	X1CrNi19-9	0,03	0,74	1,73	20,07	0,10	9,91
1.4820	X12CrNi26-5	0,14	≤ 1,40	≤ 1,40	24,80 – 27,20	–	4,10 – 5,90
n. Analyse	X12CrNi26-5	0,08	0,70	1,10	25,75	0,02	4,46

Tabelle 3.4: Alternative Werkstoffauswahl: Martensitahärtender Stahl (Maraging); Chemische Zusammensetzung nach DIN 8556-1 (obere Zeile) und gemäß Analyse (untere Zeile), bestimmt mittels optischer Emissionsspektrometrie (OES) und Trägergasheißextraktion (nur C); Angaben in Gew.-%.

Nr.	Kurzname	C	Si	Mn	Mo	Ni	Co	Ti
1.6356	X3NiCoMoTi18-12-4	0,03	0,10	0,10	3,00 - 4,50	17,00 – 18,50	11,50 – 13,50	1,50
n. Analyse	X3NiCoMoTi18-12-4	0,008	0,044	0,0064	3,92	18,04	12,09	1,50

3.1.2 Honbearbeitung von lichtbogendrahtgespritzten Schichten

Zur Herstellung einer definierten Oberflächenstruktur geringer Rauheit wurden die Spritzschichten mittels zweier mehrstufiger Honprozessketten bearbeitet. Die Honprozesse A und B unterschieden sich im letzten Bearbeitungsschritt. Das Honwerkzeug für das Fertighonen beim Honverfahren A war mit 6 Honsteinen besetzt, die jeweils eine Fläche von 240 mm² aufwiesen. Die Bearbeitungskraft betrug hier 30 kg pro Honstein. Beim Honverfahren B kamen ebenfalls 6 Honsteine zum Einsatz, die mit 640 mm² Fläche jedoch deutlich größer ausgeführt waren und mit lediglich 23 kg Bearbeitungskraft eingesetzt wurden. Die daraus resultierende Flächenpressung von 0,036 kg/mm² bei Honvariante B war damit um Faktor 3,5 geringer als bei Honvariante A. Tabelle 3.5 gibt die Parameter beider Honungen wieder.

Tabelle 3.5: Parameter der Honverfahren A und B.

Honung	A	B
Anzahl Honsteine	6	6
Fläche je Stein	240 mm ²	640 mm ²
Kraft je Stein	30 kg	23 kg
Resultierende Flächenpressung	0,125 kg/mm ²	0,036 kg/mm ²

3.2 Metallographie

3.2.1 Lichtmikroskopie

Der Aufbau der mittels LDS erzeugten Schichten wurde mit einem Mikroskop vom Typ „Axio Observer.A1m“ der CARL ZEISS AG, OBERKOCHEN untersucht. Dazu wurden metallographische Längs- und Querschliffe angefertigt, die mit SiC-Schleifpapier (STRUERS GMBH, WILlich) in den Stufen P320, P800 und P1200 geschliffen und anschließend mit 6 μm (Poliertuch MD-Dac), 3 μm (MD-Mol), 1 μm (MD-Mol) und 0,25 μm (MD-Nap, alle STRUERS GMBH, WILlich) Diamantsuspension mechanisch poliert wurden.

Zur Erhaltung der Randschärfe wurden ausgewählte Proben mit Gold bedampft (Beschichtungsanlage „BAL-TEC SCD 050“, OERLIKON BALZERS, BALZERS, LIECHTENSTEIN) und anschließend in einem eigenen Aufbau galvanisch vernickelt. Die Zusammensetzung des Elektrolyten und die Parameter der Vernickelung zeigt Tabelle 3.6.

Tabelle 3.6: Zusammensetzung des Elektrolyten und Parameter der Vernickelung.

Substanz/Parameter	Menge/Größe
Nickel(II)sulfamat Tetrahydrat	130 g
Nickel(II)chlorid Hexahydrat	31 g
Borsäure	31 g
demineralisiertes Wasser	1 l
Stromdichte	20 $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$
Dauer	8 h

Dreidimensionale Aufnahmen der Probenoberflächen wurden mit einem Weißlicht-Konfokalmikroskop „ $\mu\text{surf custom}$ “ der NANOFOCUS AG, OBERHAUSEN erstellt. Es wurden je 3 x 3 Bilder mit dem Optikmodul „800XS“ aufgenommen und digital zusammengefügt (*Stitching*). Zur Auswertung der Rauheitskennwerte und Darstellung der Topographie in Falschfarben wurde die Software „ $\mu\text{soft Analysis Premium}$ “ (NANOFOCUS AG, OBERHAUSEN) eingesetzt.

3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Metallographische Querschliffe und Zylinderlaufbahnsegmente wurden analog zu den lichtmikroskopischen Untersuchungen präpariert und in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) des Typs „JSM-7100F“ (JEOL LTD., AKISHIMA, TOKIO, JAPAN) mit Schottky-Feldemissionskathode untersucht. Die Bildgebung erfolgte mittels Sekundärelektronen- (Everhart-Thornley) und Rückstreuelektronendetektor (4-Quadranten-Halbleiter-Detektor). Zur chemischen Analyse fand ein energiedispersives Röntgenspektroskopie-System (EDS) des Typs „X-Max“ der Fa. OXFORD INSTRUMENTS PLC, ABINGDON, GB mit Siliziumdrift-detektor Anwendung.

3.2.3 Rückstreuelektronen-Kikuchi-Beugung (EBSD)

Die Phasenverhältnisse und Korngröße der Spritzschichten wurden mittels Rückstreuelektronen-Kikuchi-Beugung (EBSD, *Electron Backscatter Diffraction*) bestimmt. Nach der Probenpräparation, die analog zur Elektronen- und Lichtmikroskopie verlief, wurden die Proben mit einer mechanischen Endpolitur auf einem Vibrations-Politurgerät „VibroMet[®] 2“ (BUEHLER, LAKE BLUFF, ILLINOIS, USA), auf einem Tuch des Typs „MicroCloth[®]“ und kolloidal gelöstem SiO_2 mit 0,02 μm Korngröße („MasterMet

2“, beide BUEHLER, LAKE BLUFF, ILLINOIS, USA) für mehrere Stunden poliert. Zur Untersuchung wurde das EBSD-System „Nordlys Nano“ (OXFORD INSTRUMENTS PLC, ABINGDON, GB) eingesetzt. Die verwendeten Scanfeldgrößen betrugen 4096 x 3072 Pixel bei einer Rasterung von 62,5 nm. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV gewählt. Zur Erzeugung von Elektronenbildern mit Orientierungskontrast im gekippten Zustand wurde auch ein Forward-Scatter-Detektor (FSD) genutzt, dessen Dioden um den Phosphorschirm des EBSD-Detektors angeordnet sind. Die Auswertung der generierten Messungen erfolgte in der Software „Tango“, die zum „HKL CHANNEL5“-System der Fa. OXFORD INSTRUMENTS PLC, ABINGDON, GB gehört. Es wurde eine Datenfilterung mit der Standard-Rauschunterdrückung in Stufe 4 (mittlere Einstellung) und eine Entfernung von Ausreißern durchgeführt. Die Darstellung erfolgte in Karten des Bandkontrasts und der Phasenverteilungen (Darstellung: rot=Martensit bzw. Ferrit, blau=Austenit). Zur Bestimmung des Martensit/Restaustenit-Verhältnisses wurden nur gültige Messpunkte herangezogen, die als kubisch raum- oder flächenzentriertes Eisen identifiziert werden konnten; die Fraktion der *no-counts* (Poren, Oxidlamellen, Bereiche mit zu schlechtem Bandkontrast) wurde verworfen.

3.2.4 Ionendünnung und Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Randzone unterschiedlich gehonter LDS-Beschichtungen wurden TEM-Lamellen mit einer Größe von 10 x 5 µm und einer Dicke von ~100 nm mithilfe eines Focused-Ion-Beam (FIB) Systems des Typs „STRATA FIB 205“ (FEI COMPANY, HILSBORO, OREGON, USA) hergestellt. Als Ionenquelle wurde Gallium eingesetzt. Die Probenoberflächen sind vorher zum Schutz mit einer ca. 1 µm dicken Wolframschicht versehen worden. Im Anschluss wurden Gräben in die Proben geschnitten, um dazwischenliegende Lamellen zu erzeugen. Die Lamellen wurden nachgedünnt und mit der sog. in-situ Lift-Out-Methode² aus dem FIB-System entfernt.

Die im FIB-System hergestellten Lamellen sind darauffolgend in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) des Typs „Tecnai F20“ (FEI COMPANY, HILSBORO, OREGON, USA) untersucht worden. Schnitte aus gelaufenen (SRV-Tribometerversuche) und ungelaufenen Bereichen sollen die Auswirkungen der Endbearbeitung, also der Honung, und von tribologischer Belastung auf das oberflächennahe Gefüge ausgewählter LDS-Schichten aufzeigen. Die Bildgebung erfolgte im STEM-Modus (Rastertransmissions-Elektronenmikroskopie) bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Die entstandenen Bilder wurden in der Software „CRISP“ (Fa. CALIDRIS, SOLLENTUNA, SCHWEDEN) nachbearbeitet. Zur Untersuchung der Elementverteilung wurde EFTEM (Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie) und zur Auswertung die Software „ES Vision“ (FEI COMPANY, HILSBORO, OREGON, USA) eingesetzt. Zur Untersuchung der Gefügezusammensetzung der Randzone wurden Beugungsaufnahmen auf konventionellen Fotoplatten angefertigt und mit der Software „Digital Micrograph“ (GATAN, INC., PLEASANTON, KALIFORNIEN, USA) ausgewertet. Für die Probenpräparation und die Rohaufnahmen war das GEMEINSCHAFTSLABOR FÜR ELEKTRONENMIKROSKOPIE (GFE) an der RWTH AACHEN verantwortlich.

Tabelle 3.7: Probenauswahl für die TEM-Untersuchungen.

Beschichtung	Honung	Bereich
1.4122 (X39CrMoV17-1)	A	ungelaufen
1.4122 (X39CrMoV17-1)	B	ungelaufen
1.4122 (X39CrMoV17-1)	A	gelaufen, 500 N im SRV-Tribometer
1.4122 (X39CrMoV17-1)	B	gelaufen, 500 N im SRV-Tribometer

²Dabei wird die TEM-Lamelle an einen Mikromanipulator aus Kupfer angeschweißt.

3.2.5 Röntgenographische Spannungs- und Restaustenitanalyse

Zum Nachweis oberflächennaher Eigenspannungen und Restaustenitgehalte ausgewählter gehonter und im SRV-Tribometerversuch gelaufener Proben (Tabelle 3.10) wurden Röntgenbeugungsexperimente im energiedispersiven und winkeldispersiven Diffraktionsmodus durchgeführt. Die Experimente fanden am HELMHOLTZ-ZENTRUM BERLIN FÜR MATERIALIEN UND ENERGIE (HZB) statt und wurden von Frau Dr.-Ing. Manuela Klaus durchgeführt. Die folgende Versuchsbeschreibung ist in abgewandelter Form dem Ergebnisbericht des HZB entnommen. Bei den energiedispersiven Messungen wurde das weiße Spektrum der Bremsstrahlung einer Wolfram-Röntgenröhre und nicht die charakteristischen Linien genutzt. Um möglichst oberflächennahe Ergebnisse zu erhalten, wurden auch Messungen im winkeldispersiven Beugungsmodus unter Anwendung von Röntgenstrahlung einer Cu-Röhre durchgeführt. Die Parameter der energiedispersiven Messungen zeigt Tabelle 3.8, die Parameter der winkeldispersiven Messungen sind in Tabelle 3.9 aufgeführt.

Tabelle 3.8: Messbedingungen für die Restaustenit- und Eigenspannungsanalyse im energiedispersiven Beugungsmodus, HELMHOLTZ-ZENTRUM BERLIN FÜR MATERIALIEN UND ENERGIE.

Strahlung:	weißes Spektrum der Bremsstrahlung einer Wolfram-Röntgenröhre, 60 kV / 45 mA (Langfeinfokus)
Optische Elemente:	Primärstrahl: Kollimator $\varnothing = 0,5$ mm Sekundärer Strahlengang: $0,15^\circ$ Soller-Blende
Beugungswinkel:	$2\theta = 30^\circ$
RSA-Modus:	Symmetrischer ψ -Modus (Reflexion) $0^\circ \leq \psi \leq 71,5^\circ$ bzw. $0^\circ \leq \sin^2 \psi \leq 0,9$ $\phi = 0^\circ$ und 90° ; $\Delta \sin^2 \psi = 0,1$
Detektor:	Niedrigenergie-Germanium-Halbleiterdetektor der CANBERRA GMBH, RÜSSELSHEIM (Model GL0110)
Zählzeit pro Spektrum:	7200 s
Ausgewertete Beugungslinien:	Ferrit: 110, 200, 211, 220, 310, 321 Austenit: 311
Kalibrierung:	Goldpulver (Standardpräparat auf Glasplatte), unter identischen Bedingungen vermessen

Die Interferenzlinien wurden zur Auswertung nach der Methode der kleinsten Quadrate mithilfe geeigneter Profilkfunktionen wie z. B. GAUSS-, CAUCHY-, Pearson VII- oder die Pseudo-VOIGT-Funktionen an die gemessenen Datensätze angepasst. Zuvor wurden die Daten auf verschiedene Einflussgrößen korrigiert. Dazu zählen die Polarisations-, LORENTZ-, Absorptionskorrektur (PLA-Korrektur), die Untergrundkorrektur, sowie im energiedispersiven Fall der Beugung die Totzeit- und Primärspektrums-korrektur der Wolfram-Röntgenröhre. Eigenspannungstiefenverteilungen wurden mithilfe der Diffrakti-onseleastischen Konstanten S_1^{hkl} und $\frac{1}{2}S_2^{hkl}$ gewonnen. Diese wurden aus den elastischen Einkristallkon-stanten nach dem ESHELBY/KRÖNER-Modell berechnet [99, 100]. Die Einkristallkonstanten wurden der Literatur entnommen (Landolt-Börnstein, Group III Vol. 11, Springer, Berlin 1979).

Tabelle 3.9: Messbedingungen für die Restaustenit- und Eigenspannungsanalyse im winkeldispersiven Beugungsmodus, HELMHOLTZ-ZENTRUM BERLIN FÜR MATERIALIEN UND ENERGIE.

Strahlung:	CuK α , 40 kV / 45 mA (Langfeinfokus)
Optische Elemente:	Primärstrahl: Punktfokus (äquatorial x axial) 0,4 x 1 mm ² , Abnahme- winkel 5°, Polykapillarlense der IFG GMBH, BERLIN Sekundärer Strahlengang: Parallelstrahleinheit bestehend aus einer 0,4° Soller-Blende und einem (001) LiF-Monochromator
Messmodus:	θ - θ -Modus
RSA-Modus:	Symmetrischer ψ -Modus; $\psi = 0^\circ \dots 89,5^\circ$; $\Delta\psi$ variabel
Detektor:	Szintillationszähler
Integrationszeit:	10 ... 15 s
Messbereich	Restaustenitanalyse: θ - θ -Übersichtsscan mit 2θ [40° ... 155°] und $\Delta 2\psi = 0,1^\circ$ Eigenspannungsanalyse: symmetrischer ψ -Modus, Ferrit-110 ($2\theta_{\max} =$ 44,6°): 2θ [42,0° ... 47,0°]; $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$
Kalibrierung:	Goldpulver (Standardpräparat auf Glasplatte), unter identischen Bedin- gungen vermessen

Unter der Annahme, dass in der Probe nur Ferrit (bzw. Martensit) und Austenit vorliegen, können die Intensitäten der Reflexe dieser Phasenanteile I_{Ferrit} und I_{Austenit} als Maß für deren Volumenanteil herangezogen werden:

$$V_{\text{Restaustenit}} = \frac{100\%}{\frac{I_{\text{Ferrit}} \cdot R_{\text{Austenit}(hkl)}}{I_{\text{Austenit}} \cdot R_{\text{Ferrit}(hkl)}} + 1} \quad (3.1)$$

Die Faktoren $R_{\text{Ferrit}(hkl)}$ und $R_{\text{Austenit}(hkl)}$ geben die Streukraft der Interferenzen hkl an. Zur tiefenaufgelösten Restaustenitanalyse wurden die 311-Austenit-Interferenz und die 110-, 200-, 211-, 220-, 310- und 321-Ferrit-Interferenzen betrachtet. Die Analyse wurde für jeden betrachteten Neigungswinkel ψ durchgeführt, wobei jedem eine mittlere Eindringtiefe zugeordnet werden kann. Die Nachweisgrenze der quantitativen röntgenographischen Phasenanalyse liegt zwischen 2 und 5 Vol.-%.

Tabelle 3.10: Probenauswahl für die Eigenspannungs- und Restaustenitanalyse.

Beschichtung	Honung	Bereich
1.4122 (X39CrMoV17-1)	A	ungelaufen
1.4122 (X39CrMoV17-1)	B	ungelaufen
1.4122 (X39CrMoV17-1)	A	gelaufen, 400 N im SRV-Tribometer
1.4122 (X39CrMoV17-1)	B	gelaufen, 400 N im SRV-Tribometer

3.3 Mechanische Eigenschaften der Probenmaterialien

3.3.1 Mikrohärtemessungen im Querschliff

Die Mikrohärte der Schichten wurde mit einem Mikrohärteprüfgerät des Typs „VMHT MOT“ (WALTER UHL TECHNISCHE MIKROSKOPIE GMBH & CO. KG, ASSLAR) im bis auf 1 µm Diamantsuspension polierten Querschliff bestimmt. Dazu wurde ein Vickersindenter bei einer Laststufe von HV 0,1 (0,9807 N, 100 gf) nach DIN EN ISO 4516:2002-10: *Metallische und andere anorganische Überzüge - Mikrohärteprüfungen nach Vickers und Knoop*, eingesetzt. Die Ergebnisdarstellung erfolgt als Mittelwert aus 10 Einzelmessungen mit Angabe der Standardabweichung.

3.3.2 Instrumentierte Eindringprüfung

Zur Ermittlung der mechanischen Kennwerte Eindringhärte und Eindringmodul wurden instrumentierte Eindringprüfungen in Anlehnung an DIN EN ISO 14577-4 *Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter – Teil 4: Prüfverfahren für metallische und nichtmetallische Schichten* durchgeführt.

Die Bestimmung der Eindringhärte nach OLIVER und PHARR, welche die Modelle von DÖRNER und NIX weiterentwickelt haben, wird über die Aufnahme einer Kraft-Eindringkurve ermöglicht, mit deren Hilfe sich auch der Eindringmodul des untersuchten Werkstoffs ermitteln lässt [101, 102]. Die Eindringhärte H_{IT} ergibt sich aus der projizierten Fläche A_p und Kontakttiefe h_c des Eindrucks bei maximaler Prüfkraft F_{max} als

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p \cdot (h_c)} \quad (3.2)$$

Bei der geregelten Entlastung der Probe, welche durch eine rein elastische Rückfederung gekennzeichnet ist, lässt sich durch Anlegen einer Tangente an den Entlastungsast der Kraft-Eindringkurve der Eindringmodul bestimmen als

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu_{Probe}^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_{Diamant}^2}{E_{Diamant}}} \quad (3.3)$$

mit den Poissonzahlen ν von Diamant und Probe, dem reduzierten Elastizitätsmodul E_r und dem Elastizitätsmodul von Diamant $E_{Diamant}$. Der reduzierte E-Modul ergibt sich aus der Kontaktsteifigkeit (engl. *Stiffness*, Ableitung der Kraft nach der Eindringtiefe bei Entlastung) zwischen Material und Eindringkörper als

$$E_r = \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{A_p}} \quad (3.4)$$

mit

$$S = \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right) \cdot h - h_{max} \quad (3.5)$$

und berücksichtigt die elastische Verformung der Diamant-Indenterspitze während des Eindringvorgangs. Der Eindringmodul entspricht aufgrund des komplexen Spannungs-Dehnungsfeldes unter dem Eindringkörper und der oberflächennahen Messung nicht unbedingt dem Elastizitätsmodul, der im einachsigen Zugversuch als Steigung der HOOKE'schen Gerade bestimmt wird [103–105].

Die Untersuchungen wurden mit einem „Picodentor HM500“ der HELMUT FISCHER GMBH, SINDELINGEN durchgeführt. Das Messgerät, dass sich in einer schallisolierten und schwingungsgedämpften

Kabine befand, ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Messungen fanden in einem klimatisierten Raum statt, der eine konstante Temperatur von 20 ± 1 °C bei einer Luftfeuchtigkeit ≤ 50 % aufwies. Die Kraftauflösung wird vom Hersteller mit ≤ 100 nN und die Wegauflösung als ≤ 40 pm angegeben. Zur Bestimmung von Eindringhärte und Eindringmodul kam die sogenannte ESP (*Enhanced Stiffness Procedure*) zum Einsatz. Bei dieser Methode wird die maximale Messkraft in einer festgelegten Anzahl von Zyklen aufgebracht, um tiefenabhängige Werte zu erhalten.

Zur Eichung des Messsystems wurden Referenzeindrücke in Borsilikatglas (BK7, SCHOTT AG, MAINZ) und Saphir durchgeführt. Dies sind Materialien, die sich aufgrund ihrer Isotropie und tiefenunabhängigen mechanischen Eigenschaften sehr gut zur Kalibration eignen.

Es wurden je 100 Eindrücke in die Oberflächen der unterschiedlich gehonten Spritzschichten mit einem Berkovich-Indenter gesetzt, wobei ein Großteil der Messungen aufgrund der zahlreichen Oberflächendefekte (Splatgrenzen, Poren) der Schichten verworfen werden musste. Zur Auswertung wurden mindestens 20 Messkurven herangezogen, die in einer Schar lagen. Die Messkraft betrug 100 mN bei 20 Zyklen im ESP-Modus. Als Poissonzahl für Stahl wurde $\nu=0,28$ angenommen. Die Auswertung erfolgte mit der Software „WIN-HCU“ (HELMUT FISCHER GMBH, SINDELFINGEN) und „IndentAnalyser“ der ASMEC GMBH, RADEBERG.

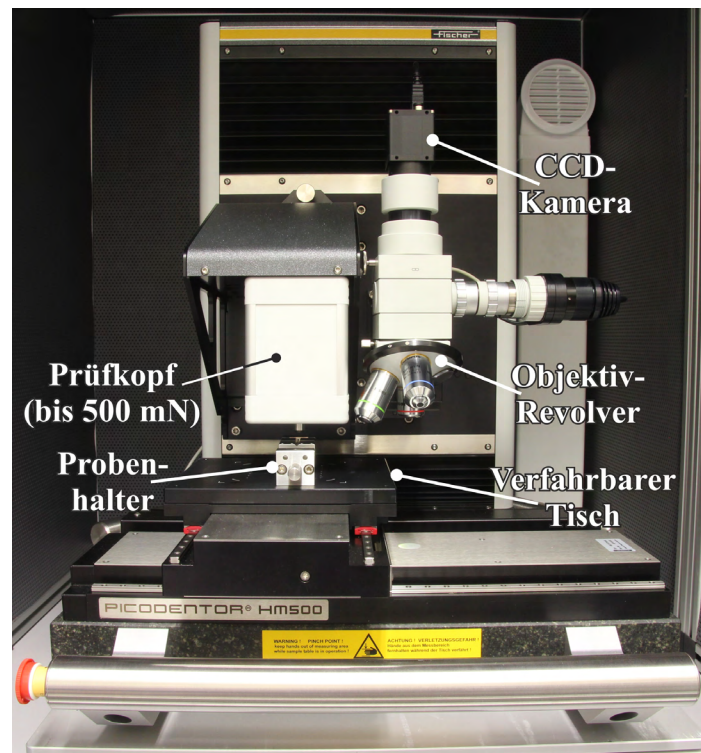


Abbildung 3.2: Picodentor HM500, HELMUT FISCHER GMBH, SINDELFINGEN.

3.4 Elektrochemische Untersuchungen

Zur Bewertung der Korrosionsbeständigkeit der mittels LDS verspritzten und anschließend gehonten Schichten wurden verschiedene elektrochemische Untersuchungen in unterschiedlichen Elektrolyten durchgeführt. Ziel war unter anderem die Ermittlung der freien Korrosionspotentiale, der Durchbruch- und Passivierungspotentiale sowie der Korrosionsstromdichten.

3.4.1 Auswahl der Elektrolyte

Die Untersuchungen wurden in 0,5 Mol H_2SO_4 -Lösung, in einer Mischsalzlösung ($\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$) und zwei künstlich hergestellten Abgaskondensaten nach VDA 230-214 *Beständigkeit metallischer Werkstoffe gegen Kondensat-Korrosion in abgasführenden Bauteilen* durchgeführt. Die Zusammensetzung der Elektrolyte zeigt Tabelle 3.11.

Tabelle 3.11: Verwendete Elektrolyte und deren Zusammensetzung (mit demineralisiertem H_2O auf 1 l aufgefüllt) für elektrochemische Messungen.

Elektrolyt	Zusammensetzung
Schwefelsäurelösung	0,5 mol/l H_2SO_4
Mischsalzlösung	25 g $\text{NaCl} + 5 \text{ g } \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
K1.1 nach VDA 230-214	3,4 ml $\text{HNO}_3 + 1,4 \text{ ml } \text{H}_2\text{SO}_4 + 16,5 \text{ mg } \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
K1.2 nach VDA 230-214	3,4 ml $\text{HNO}_3 + 1,4 \text{ ml } \text{H}_2\text{SO}_4 + 1650 \text{ mg } \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

3.4.2 Potentiodynamische Polarisation

Untersuchungen mit potentiodynamischer Polarisation im Schwefelsäureelektrolyten wurden in Anlehnung an die ASTM Norm G5 *Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements* durchgeführt. Dazu wurden Rundproben mit 15 mm Durchmesser aus den mittels LDS beschichteten und gehonten Zylindern von AlSi-Kurbelgehäusen und AlSi-Buchsen entnommen. An dem Potentiostaten „Voltalab 50“ wurde eine abgedichtete Messzelle vom Typ „CEC/TH“ (beide RADIOMETER ANALYTICAL SAS, VILLEURBANNE CEDEX, FRANKREICH) angeschlossen. Die Proben wurden mit einem an die Laufbahnkrümmung angepassten Dichtring aus PTFE in den Probenhalter der Messzelle eingebaut. Die in die Berechnung eingehende Probenoberfläche betrug $0,95 \text{ cm}^2$, die Krümmung wurde hier vernachlässigt. Es wurden sowohl Polarisationskurven in anodische als auch in kathodische Richtung gefahren, um das Repassivierungsverhalten der Beschichtungen zu untersuchen. Die Messungen erfolgten gegen eine Kalomel Referenzelektrode (SCE, *Saturated Calomel Reference Electrode*) der Fa. GAMRY INSTRUMENTS INC., WARMINSTER, PENNSYLVANIA, USA mit einem Potential von 0,241 V gegenüber SHE. Der Elektrolyt wurde mit Stickstoff 5.0, der über einen Glashahn in das Gefäß gegeben wurde, umgewälzt. Der Stickstoff sollte während der einstündigen Stabilisierungsphase auch den im Elektrolyten vorhandenen Sauerstoff verdrängen. Es wurden jeweils drei Versuche pro Schichtvariante gefahren, wobei die Darstellung der Ergebnisse auf einen Versuch beschränkt wird. Zur elektrochemischen Reinigung und Aktivierung der Elektrodenoberflächen wurde eine Messung im Potentialbereich von -1970 mV bis -2000 mV und zurück (zyklische Voltammetrie) durchgeführt. Die Polarisationskurven wurden im Passivbereich mit einem SAVITZKY-GOLAY-Filter geglättet.

Zum Vergleich wurden auch Untersuchungen an Vollmaterial, das in Form von Rundstäben mit 20 mm Durchmesser vorlag, unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die im Auslieferungszustand weichgeglühten Proben wurden auf 15 mm Durchmesser abgedreht und in den Wärmebehandlungszustand versetzt, in dem sie üblicherweise eingesetzt werden. Im Falle der martensitischen Chromstähle wurde das Material vergütet³, der Duplex-Stahl wurde lösungsgeglüht⁴. Nach der Wärmebehandlung wurden die Oberflächen der Proben geschliffen und bis auf $1 \mu\text{m}$ mittels Diamantsuspension poliert. Den Versuchsaufbau und Ablauf sowie die gewählten Messparameter zeigt Abbildung 3.3.

³1000 °C Härtetemperatur, Abschrecken in Öl. Anlassen bei 180 °C für zwei Stunden

⁴Lösungsgeglühen bei 1100 °C und Abschrecken in Wasser

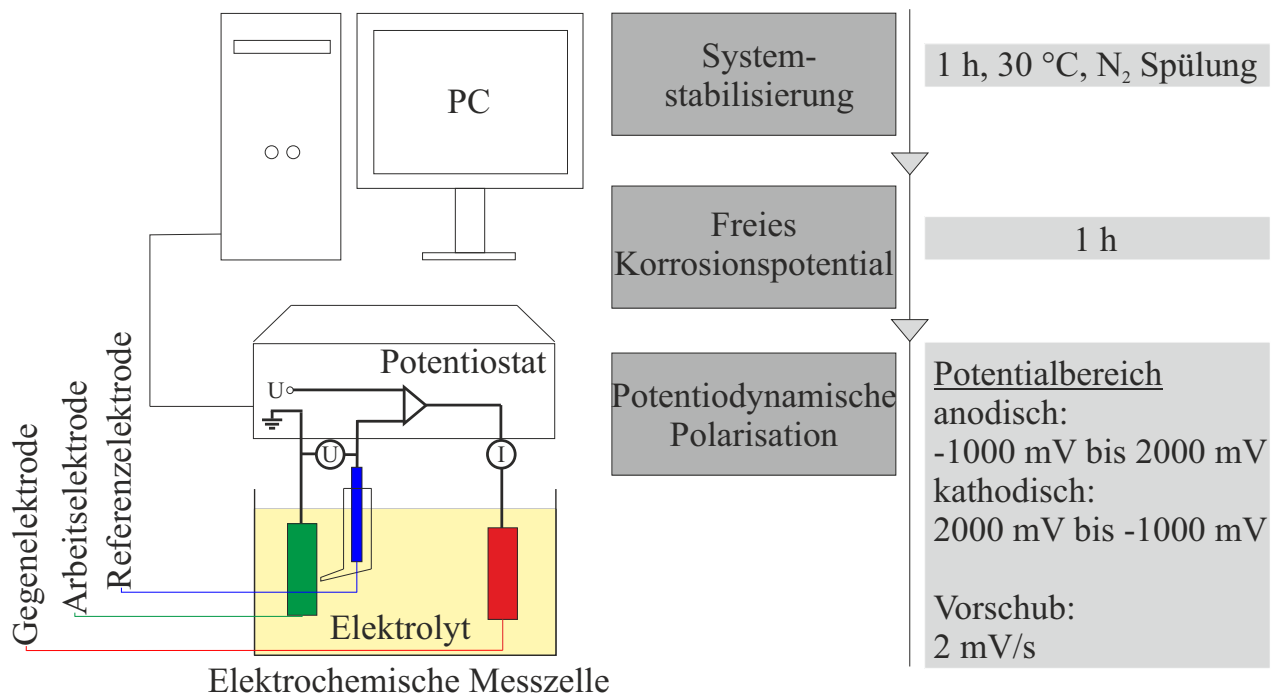


Abbildung 3.3: Versuchsablauf der potentiodynamischen Polarisation nach ASTM G5.

Ergänzende Messungen in einer Mischsalzlösung und künstlich hergestellten Abgaskondensaten wurden am STEINBEIS-TRANSFERZENTRUM KORROSION UND KORROSIONSSCHUTZ, FRIEDRICHSHAFEN in Anlehnung an DIN 50918: *Korrosion der Metalle; Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen* und DIN 50905 Teil 4: *Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen; Durchführung von chemischen Korrosionsversuchen ohne mechanische Belastung in Flüssigkeiten im Laboratorium* durchgeführt. Die Untersuchungen beschränkten sich auf LDS-Spritzschichten der Werkstoffe 1.4122 (X39CrMo17-1), 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) und 1.0479 (13Mn6) sowie des AlSi-Substratwerkstoffs. Es kam eine Ag/AgCl-Bezugselektrode, die zu Standardwasserstoff (SHE) korrigiert wurde, zum Einsatz. Die Untersuchungen fanden belüftet (ölfreie Druckluft) und bei Raumtemperatur (23 ± 2 °C) statt. Im Gegensatz zu den Messungen in der Schwefelsäurelösung, die mit 2 mV/s abliefen, wurde hier mit einer deutlich geringeren Vorschubgeschwindigkeit von 0,05 mV/s gemessen.

3.4.3 Elementstromdichte-Messungen

Zur Beurteilung des Kontaktkorrosionsverhaltens wurden Elementstromdichte-Messungen durchgeführt. Sie geben Aufschluss darüber, ob sich bei Korrosionsbelastung die Schicht oder das Substrat im Bereich des Interfaces auflöst. Dazu wurden die jeweils im selben Elektrolyten gemessenen Korrosionsströme von Schicht und Substrat im Flächenverhältnis 1:1 aufeinander bezogen.

3.4.4 Dauertauchversuche

Die Proben, die mit den Werkstoffen 1.4122 (X39CrMo17) und 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) beschichtet wurden, sind für 168 h (eine Woche) im Mischsalzelektrolyten und den künstlichen Abgaskondensaten ausgelagert worden, um das Kontaktkorrosionsverhalten zu bewerten. Dies geschah anhand einer Begutachtung der Oberflächen und metallographischer Querschliffe nach der Versuchsdauer.

3.5 Kavitationsversuche

Zur Untersuchung der inneren Schichtintegrität sind indirekte Kavitationsuntersuchungen in Anlehnung an die ASTM Norm G32 *Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus*

durchgeführt worden. Kavitation beschreibt den Vorgang des Entstehens und Implodierens von Bläschen in Fluiden in Folge lokaler Druckschwankungen. Den Versuchsaufbau zeigt Abbildung 3.4. Ein Ultraschall-Generator (Typ „512/1206“, KLN ULTRASCHALL AG, HEPPENHEIM) lässt eine Sonotrode bei 20,1 kHz mit einem Hub von 19 μm schwingen. Die dadurch in der Flüssigkeit (hier: dest. Wasser) hervorgerufenen Kompressions- und Dekompressionsphasen bewirken die Bildung von Dampfbläschen, die beim Zusammenfallen den zu untersuchenden Werkstoff schädigen. Dabei können die auftretenden sogenannten Microjets zu einer Belastung von bis zu 1000 MPa in Wasser führen [106]. Der Test soll die Laufbahnoberflächen dynamisch belasten und die schlagartige Beanspruchung bei der Zündung im Motor nachstellen.

Zur Untersuchung wurden die LDS-Beschichtungen mit den martensitischen Chromstählen 1.4021, 1.4034 und 1.4122 in beiden Honvarianten herangezogen. Es wurden Proben aus den Zylinderlauflächen (Bohrungsdurchmesser $d = 83 \text{ mm}$) herausgefräst, die eine Abmessung von $20 \times 20 \text{ mm}^2$ aufwiesen. Die Unterseite wurde zur Herstellung einer definierten Auflagefläche plan gefräst. Die Sonotrodenspitze wurde aus dem hochzählen austenitischen Stahl 1.4452 (X13CrMnMoN18-14-3) in der Abmessung $10 \times 10 \text{ mm}^2$ hergestellt. Die konvexe, polierte Oberfläche der Sonotrodenspitze wurde in ihrer Wölbung derart an die Zylinderlaufläche angepasst, dass sich überall ein gleichmäßiger Abstand von 0,5 mm zwischen Spitze und Laufbahnoberfläche einstellen ließ. Dies geschah mit einem Höhenmessgerät des Typs „Digimatic Height Gage 570“ der MITUTOYO CORPORATION, KAWASAKI, JAPAN. Das die Sonotrodenspitze und Probe umgebende destillierte Wasser wurde mithilfe eines Kältethermostaten „Thermo Haake DC10-K20“, THERMO FISHER SCIENTIFIC INC., WALTHAM, MASSACHUSETTS, USA auf 20°C temperiert. Der aus der Kavitationsbeanspruchung resultierende Masseverlust wurde mit einer Feinmesswaage des Typs „AC211S“ (SARTORIUS AG, GÖTTINGEN) bestimmt. Die Ergebnisdarstellung erfolgt als Auftragung des kumulierten Masseverlustes über der Versuchsdauer im logarithmischen Maßstab. Die Testbedingungen gibt Tabelle 3.12 noch einmal wieder.

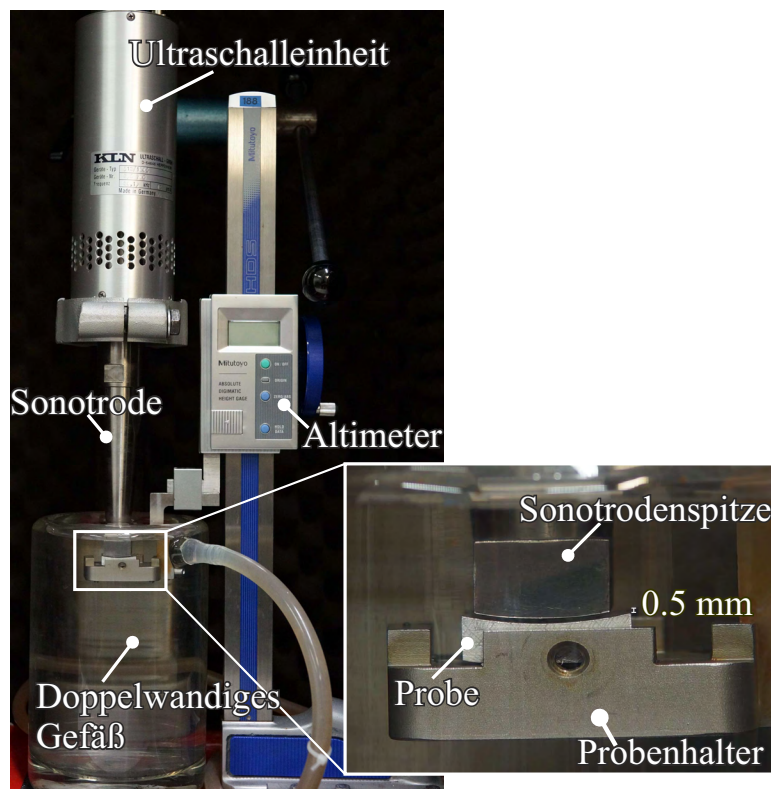


Abbildung 3.4: Aufbau des Kavitationsversuchs.

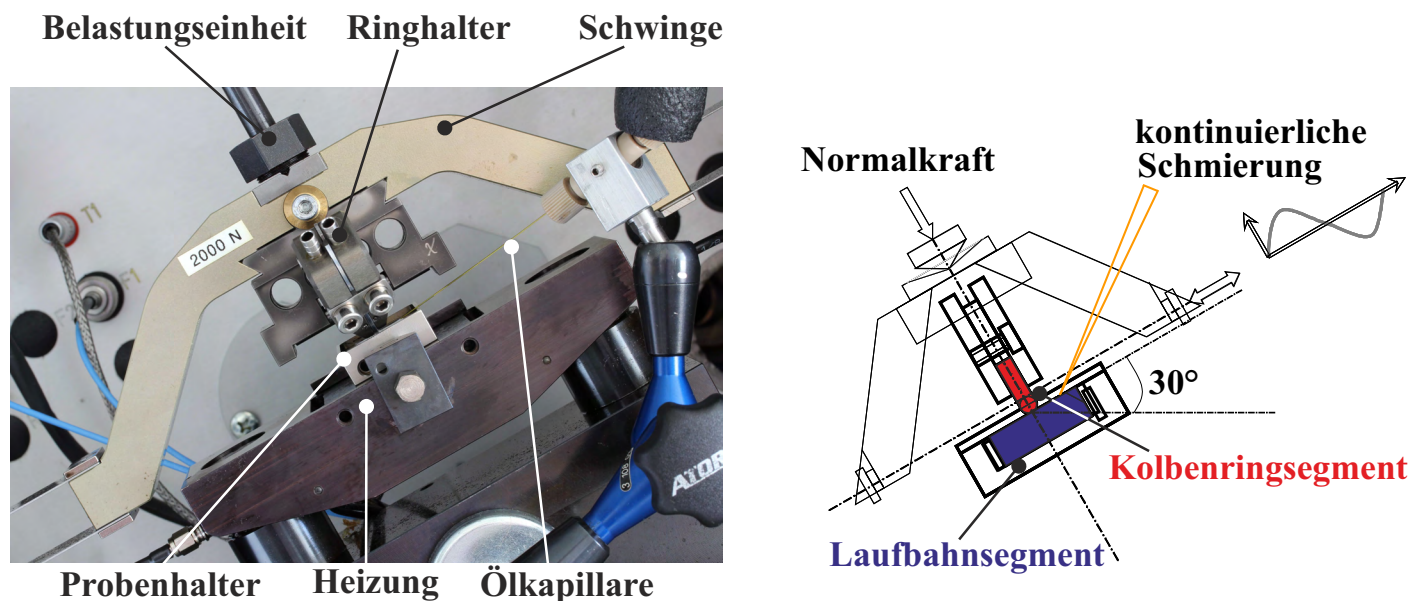
Tabelle 3.12: Versuchsparameter für die Kavitationsuntersuchungen.

Parameter	Daten des Versuchsstands
Versuchsdauer	100 min
Medium	dest. Wasser
Abstand Sonotrodenspitze – Probe	$s_{\text{Kav}} = 0,5 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm}$
Amplitude der Sonotrode	$a_{\text{Kav}} = 19 \text{ } \mu\text{m}$
Amplitudenfrequenz	$f_{\text{Kav}} = 20,1 \text{ kHz}$
Versuchstemperatur	$T_{\text{Wasser}} = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$

3.6 Schwing-Reib-Verschleiß-Untersuchungen

3.6.1 Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer

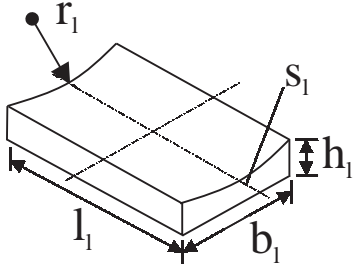
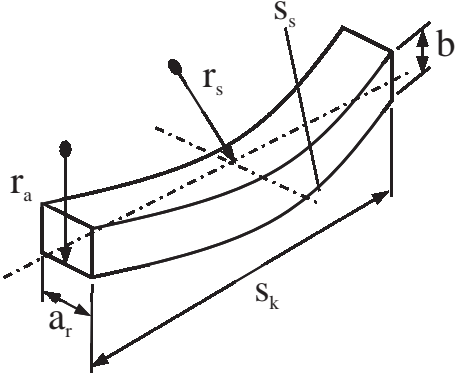
Schwing-Reib-Verschleiß (SRV) Untersuchungen wurden mit einem Tribometer des Typs „SRV®4“ der OPTIMOL INSTRUMENTS PRÜFTECHNIK GMBH, MÜNCHEN, durchgeführt. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Schwing-Reib-Verschleiß-Tribometer werden nach DIN 51834 *Prüfung von Schmierstoffen - Tribologische Prüfungen im translatorischen Oszillations-Prüfgerät* üblicherweise zum Testen von Schmierstoffen zwischen Raumtemperatur und 280 °C eingesetzt, der hier eingesetzte Aufbau hat jedoch einige Anpassungen erfahren.

**Abbildung 3.5:** Aufbau des SRV-Tribometers.

Den Grundkörper bildete ein aus einem Aluminium-Silizium-Kurbelgehäuse (V6-Dieselmotor) herausgefrästes Zylinderlaufbahnsegment mit den Abmaßen L15 mm x B11 mm x H5,4 mm, welches in einen Halter eingesetzt wurde. Ein Kolbenringsegment mit einer axialen Ringhöhe von 1,2 mm wurde von oben über eine Schwinge, die an eine Belastungseinheit angebracht ist, an das Zylinderlaufbahnsegment mit einer bestimmten Normalkraft gedrückt. Die Geometrien der Versuchsteile zeigt Tabelle 3.13. Es wurden Segmente des 1. Kompressionsringes des Daimler V6-Dieselmotors OM 642 mit GDC®-Schicht und in ausgewählten Versuchen mit DLC-Beschichtung (ta-C) verwendet. Die Lastaufbringung (maximal 2 kN) erfolgte über eine von einem elektrischen Stellmotor gespannte Schraubenfeder. Die Schwinge war an einen Linearantrieb angebracht, der eine reversierende Bewegung des Ringsegments (maximal

5 mm) auf der Laufbahn gewährleistet. Das Ringsegment befand sich in einem Halter, der es über mehrere Schrauben erlaubte, den Ring zu spannen. Über die Lichtspaltmethode⁵ wurde Linienkontakt mit einer Länge von 10 mm zwischen Ring und Laufbahn hergestellt.

Tabelle 3.13: Geometrien der Kontaktpartner Zylinderlaufbahn- und Kolbenringsegment im SRV-Versuch.

Größe	Wert
Zylinderlaufbahnsegment	
	
Länge	$l_l = 15 \text{ mm}$
Breite	$b_l = 11 \text{ mm}$
Höhe	$h_l = 5,4 \text{ mm}$
Bogenlänge	$s_l = 39 \text{ mm}$
Krümmungsradius	$r_l = 10 \text{ mm}$
Kolbenringsegment	
	
Breite	$s_k = 80 \text{ mm}$
Krümmungsradius	$r_s = 40 \text{ mm}$
Krümmungsradius	$r_a = 26 \text{ mm}$
Bogenlänge	$s_s = 98 \text{ mm}$
Axiale Ringhöhe	$a_r = 1,2 \text{ mm}$
Radiale Wandstärke	$w = 2,8 \text{ mm}$

Bevor der Versuch startete, wurde die Laufbahnoberfläche mit einem Fluss von 60 $\mu\text{l}/\text{min}$ beölt, um Trockenlauf zu vermeiden. Für die hier dargestellten Versuche wurde ein Dieselmotorenöl der Viskositätsklasse 0W30 verwendet. Während des Versuchs wurde die Flussrate auf 0,1 $\mu\text{l}/\text{min}$ reduziert. Die

⁵Dabei werden Kolbenring- und Zylinderlaufbahnsegment von hinten von einer Lampe beleuchtet. Der Kolbenring wird so gespannt, dass der Lichtspalt zwischen ihm und dem Laufbahnsegment über der gesamten Kontaktfläche verschwindet.

Beölung fand über eine Glaskapillare mit 250 μm Durchmesser statt, die an die Laufbahn einige mm vor dem Reibkontakt angelegt wurde. Für die Dosierung war eine HPLC-Pumpe „LC-20AD“ der SHIMADZU CORP., KYŌTO, JAPAN verantwortlich. Das System wurde auf 190 °C beheizt, um die Bedingungen des oberen Totpunkts im Verbrennungsmotor nachzustellen. Die gesamte Anordnung war um 30 ° gekippt, um einen kontinuierlichen Öfluss in die Reibstelle zu gewährleisten und während des Versuchs entstehende Verschleißpartikel zu entfernen. Die Randbedingungen für den SRV-Modelltest sind in Tabelle 3.14 aufgeführt und der Versuchsablauf ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

Tabelle 3.14: Randbedingungen für den SRV-Modelltest.

Parameter	Daten des Versuchsstands
Frequenz	$f_{\text{SRV}} = 20 \text{ Hz}$
Hub	$s_{\text{SRV}} = 3 \text{ mm}$
mittlere Gleitgeschwindigkeit	$\bar{v}_{\text{SRV}} = 0,12 \text{ m/s}$
Normalkraft	$F_N = 100 \text{ N} - 1000 \text{ N}$
Umgebungstemperatur	$T_{\text{SRV}} = 190 \text{ °C}$
Medium	Motoröl 0W30
Verschleißweg	$w_{\text{SRV}} = 2,6 \text{ km}$

Ab Versuchsstart führte das Kolbenringsegment eine reversierende Bewegung mit einem Hub von 3 mm bei einer Frequenz von 20 Hz für sechs Stunden aus. Daraus ergab sich eine maximale Gleitgeschwindigkeit von 0,19 m/s, womit sich das System ständig in Grenz- bzw. Mischreibung befand. Über einen Sensor wurde die Reibkraft ermittelt, sodass mithilfe der Normalkraft der Reibkoeffizient μ über die gesamte Versuchsdauer gemessen und aufgezeichnet werden konnte. Als Abbruchkriterium diente ein Reibwert $> 0,3$, der länger als 30 Sekunden vorherrschte. In diesem Zusammenhang ist von einem Fressen die Rede. Die Startlast belief sich immer auf 200 N und wurde nach jedem erfolgreich absolvierten Versuch um 100 bis 200 N gesteigert, bis es zu einem Fressen kam. In diesem Fall wurde die Last um 25 N im nächsten Versuch verringert, bis drei Durchläufer erzielt wurden.

Die Verschleißauswertung mittels Weißlichtkonfokalmikroskop erfolgte nur für Durchläufer. Dafür wurde die Reibspur und ein Teil der ungelaufenen Oberfläche in mehreren zusammengesetzten Bildern vermessen und die Form der Oberfläche entfernt. Der unverschlossene Bereich diente als Referenzebene zur korrekten Bestimmung der Verschleißmulde. Der Test soll bezüglich des Belastungskollektivs die für die eingesetzten Werkstoffe anspruchsvollen Bedingungen im Bereich des oberen Totpunkts von Verbrennungsmotoren nachstellen und hat das Finden robuster Systeme zum Ziel.

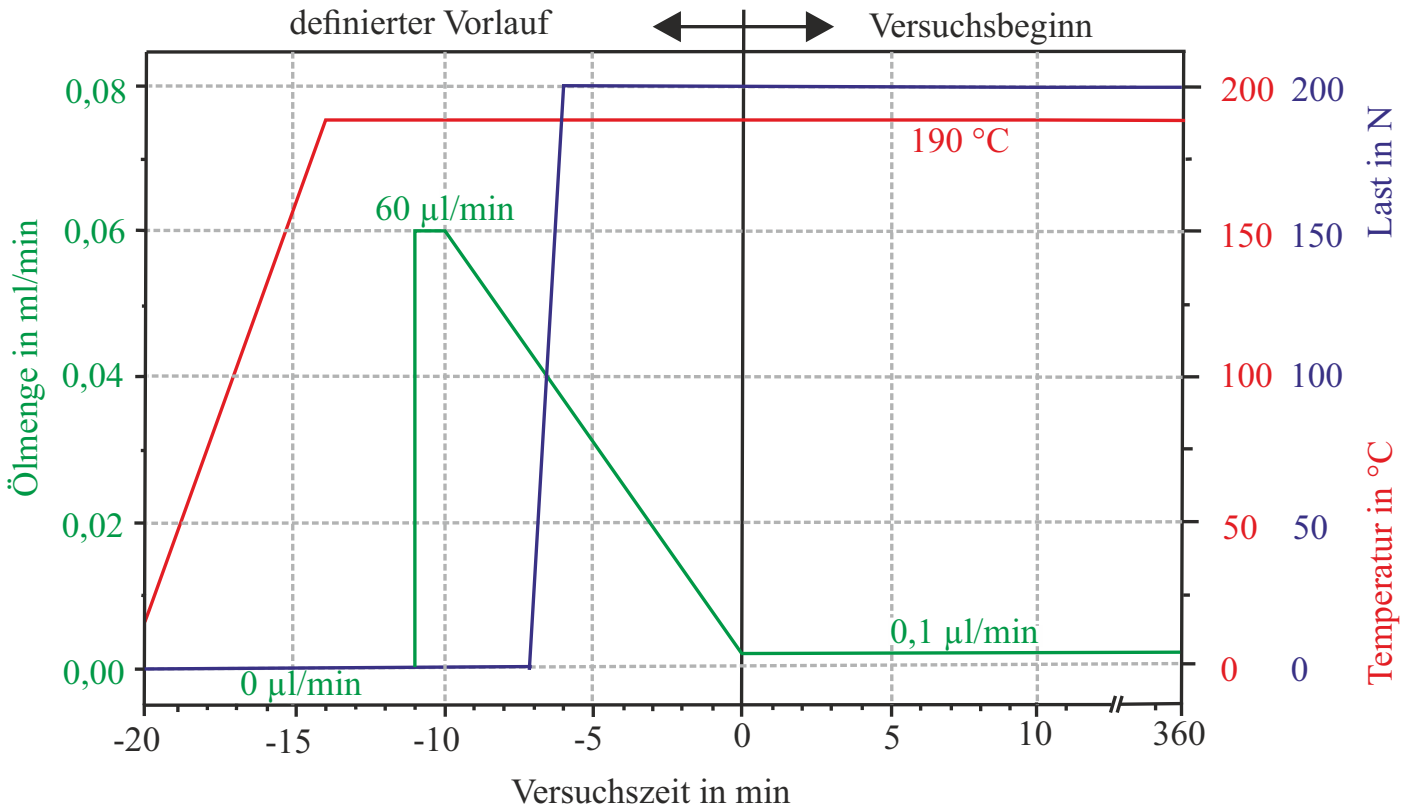


Abbildung 3.6: Schematischer Ablauf des SRV-Versuchs.

3.6.2 Herleitung der Versuchskräfte

Abbildung 3.7 stellt den Brennraum eines Zylinders mit Kolben, Topring und Zylinderlaufbahn dar. Es wird deutlich, dass die Kolbenringvorspannung durch den Brennraumdruck bei Zündung verstärkt und der Kolbenring an die Zylinderlaufbahn gepresst wird. In dieser Abbildung ist ein symmetrisch balliger Kolbenring dargestellt, der von der Gegenseite vom Brennraumdruck entlastet wird. Bei einer Segmentlänge l gilt folgendes Kräftegleichgewicht in horizontaler Richtung bei wirkendem Brennraumdruck p und druckwirksamer Fläche A_{SRV} :

$$F_N = p \cdot A_{SRV} = p \cdot (a - a^*) \cdot l \quad (3.6)$$

Ist der Kolbenring verschlissen, ist die druckentlastende Fläche a^* kleiner, was zu höheren Normalkräften führt. Zur Auslegung der Versuchskräfte wurde der maximale Brennraumdruck des Daimler V6-Dieselmotors OM 642 herangezogen. Kurbelwinkelaufgelöste Darstellungen des Brennraumdrucks und der Kolbengleitgeschwindigkeit dieses Aggregats zeigt Abbildung 3.8. Bei einem Brennraumdruck von 175 bar ergibt sich näherungsweise ein Kräfteäquivalent von 105 N, wenn die Ringmaße $a=1,2$ mm, $a^*=0,6$ mm und $l=10$ mm in Gleichung 3.6 eingesetzt werden.

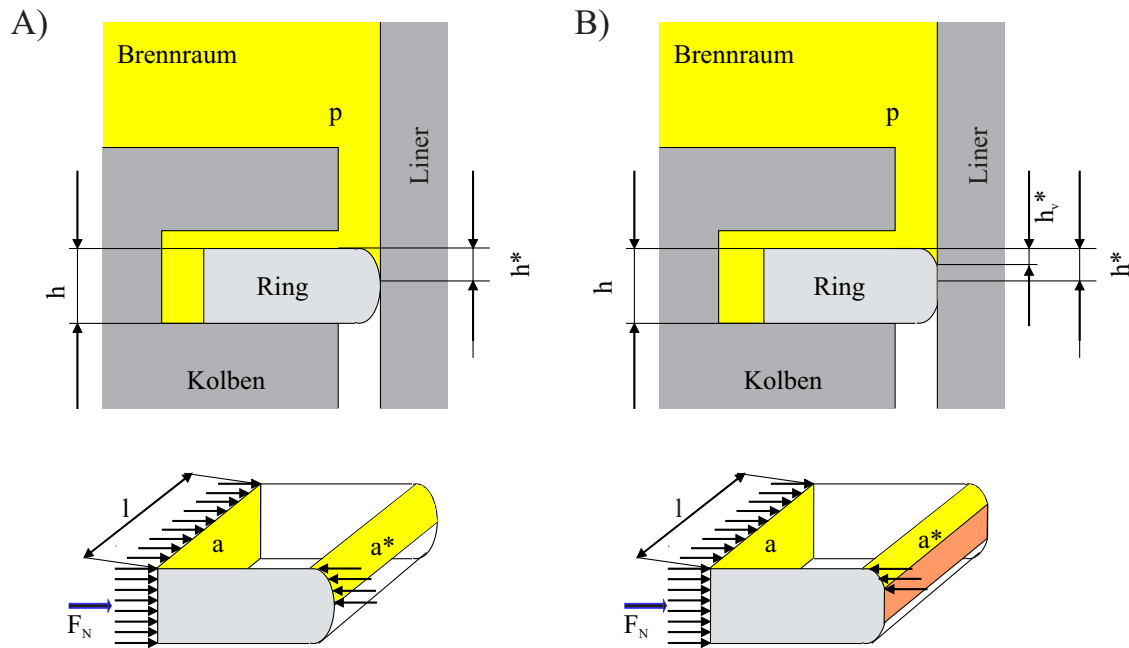


Abbildung 3.7: Herleitung der Versuchskräfte aus dem Brennraumdruck. A) Neuer Kolbenring B) Verschlissener Kolbenring.

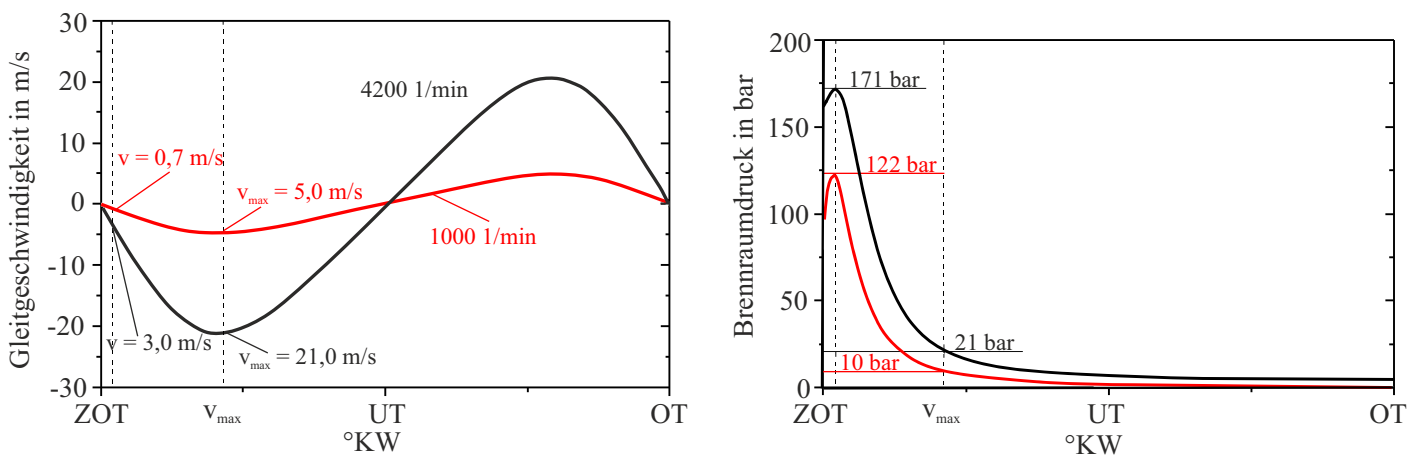


Abbildung 3.8: Kurbelwinkelabhängige Gleitgeschwindigkeit der Kolbenringe und Brennraumdruck des V6-Dieselmotors OM 642.

3.7 Rotations-Reibverschleiß-Untersuchungen

Zur Bewertung der Schichtreibung wurden Untersuchungen in einem Rotations-Reibverschleiß-Tribometer durchgeführt. Hier ist ein Zylinderlaufbahnsegment (35 mm Höhe), gegen das ein Kolbenringsegment (10 mm Höhe) gepresst wurde, über eine Drehspindel in Rotation versetzt worden. Die Geometrie der Kolbenringsegmente wurde so angepasst, dass trotz der kontinuierlichen Bewegung des Buchsensegmentes, die um 90° versetzt zum Realmotor verlief, Linienkontakt sichergestellt war. Die Anordnung wurde mittels Infrarotheizung auf 80 °C bzw. 110 °C beheizt. Die Beölung (Motoröl der Viskositätsklasse 0W30) fand über eine Glaskapillare statt, die an die Zylinderlaufbahn angelegt wurde. Eine HPLC-Pumpe des Typs „LC-20AD“ der SHIMADZU CORP., KYŌTO, JAPAN ermöglichte die Zudosierung von 0,2 µl Öl pro Umdrehung. Den Versuchsaufbau und die Messparameter zeigen Abbildung 3.9 und Abbildung 3.10. Das Tribometer erlaubte bei Buchsen mit 83 mm Innenmaß Gleitgeschwindigkeiten von bis zu 18 m/s, was eine Aufzeichnung von Stribeck-Kurven im relevanten Geschwindigkeitsbereich des Systems Kolbenring/Zylinderlaufbahn realer Verbrennungsmotoren ermöglichte. Eine genauere Beschreibung dieses Versuchs ist der Arbeit von AN zu entnehmen [107]. Es wurden Stribeck-Kurven von Zylinderlaufbahn-

segmenten gefahren, die mittels LDS mit dem Werkstoff 1.4057 (X17CrNi16-2) beschichtet und mit Honung A bearbeitet waren und gegen unterschiedliche Kolbenringsegmente gelaufen sind. Es wurden sowohl Ringe aus nitriertem Stahl (1.4112, X90CrMoV18), mit GDC®-Beschichtung als auch CrN-PVD- sowie ta-C-DLC-beschichtete Ringe verwendet. Zum Vergleich wurde ein Buchsensegment mit der niedriglegierten LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.0479 (13Mn6) gegen GDC®-Kolbenringsegmente getestet.

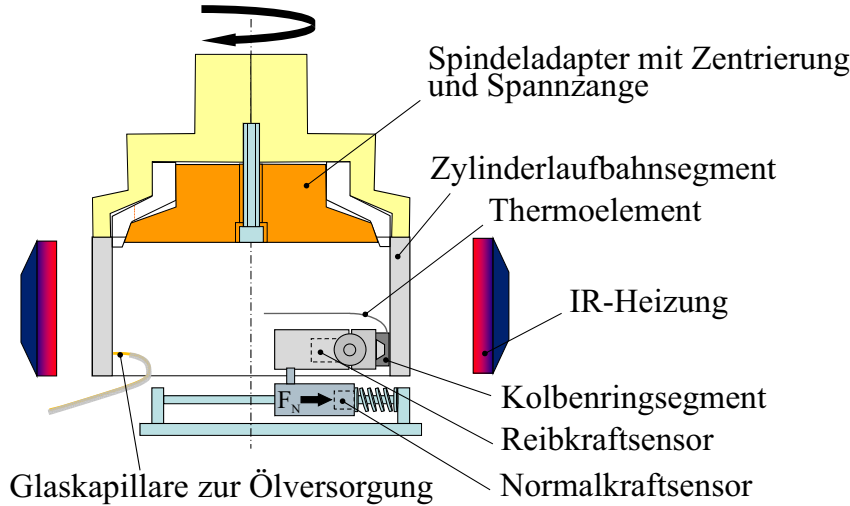


Abbildung 3.9: Aufbau des Rotations-Reibverschleiß-Tribometers [107].

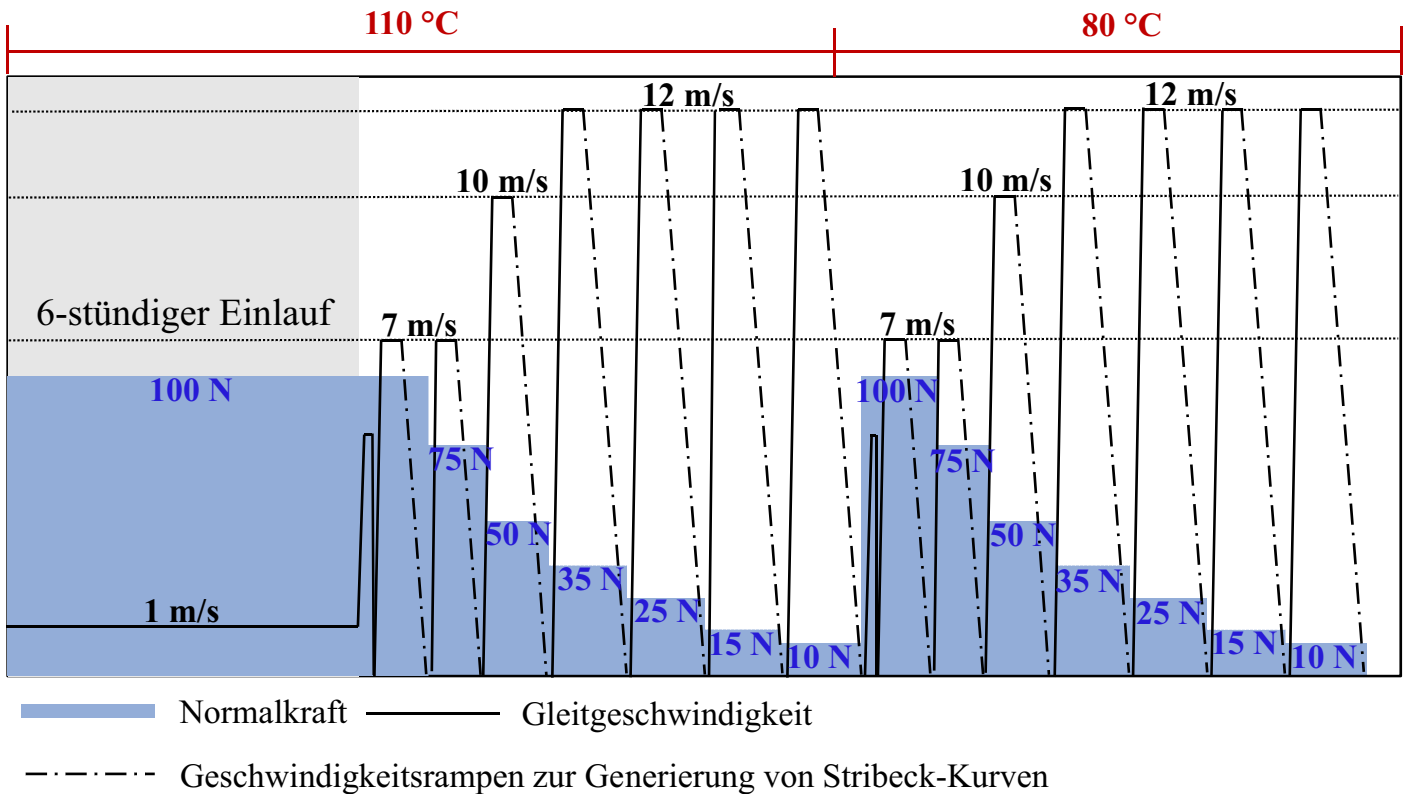


Abbildung 3.10: Versuchsablauf der Rotations-Reibverschleiß-Tribometer-Untersuchungen [107].

Die Ergebnisdarstellung erfolgt in Form von Stribeck-Kurven, bei denen der Reibwert μ_r über dem sogenannten Schmierungsparameter dargestellt wird. Der Schmierungsparameter erlaubt durch Normierung eine übereinander liegende Darstellung von Stribeck-Kurven, die bei unterschiedlichen Lasten und Ölviskositäten gewonnen wurden.

3.8 Geschleppte Motorversuche

Die innere Reibung von Verbrennungsmotoren wird üblicherweise indirekt bestimmt. Es haben sich unterschiedliche Methoden etabliert, wobei im Folgenden auf das Strip-down-Verfahren eingegangen wird. Bei dieser Methode, die als eine Unterart des Schleppens angesehen werden kann, wird der zu untersuchende Motor in verschiedenen Aufbauzuständen untersucht. Dazu wird zunächst der Vollmotor geschleppt, das heißt von einem Elektromotor angetrieben. Anschließend wird der Motor immer weiter demontiert („gestrippt“) und jedes Mal erneut geschleppt, um jeder Baugruppe ihre spezifische Reibung zuordnen zu können [30]. Ziel ist eine Ermittlung des sogenannten Reibmitteldrucks p_{mr} , der einen Vergleich von Motoren mit unterschiedlich großen Hubräumen erlaubt. Er ergibt sich als Differenz aus indiziertem Mitteldruck p_{mi} und effektiven Mitteldruck p_{me} :

$$p_{mr} = p_{mi} - p_{me} = \frac{P_i - P_e}{i \cdot N_{\text{Motor}} \cdot V_H} \quad (3.7)$$

mit den indizierten und effektiven Leistungen P_i und P_e , der Motordrehzahl N_{Motor} und dem Hubvolumen V_H .

Die Reibung ausgewählter, im Rahmen dieser Arbeit hergestellter Schichten, die sowohl die tribologischen als auch elektrochemischen Anforderungen erfüllen, sollte auf der Plattform eines V6-Dieselmotors gegen Serien-Kolbenringe bestimmt werden. Es wurden Strip-Messungen der Stufen 7 und 8 auf einem Schleppprüfstand für PKW-Motoren durchgeführt. In Stripstufe 7 wird die Reibung der Kolbengruppe und der Kurbelwellen-Hauptlager zusammen gemessen. In Stripstufe 8 werden anstelle der Kolbengruppe sogenannte Meistergewichte an die Pleuellagerzapfen der Kurbelwelle montiert, um beim Prüflauf die auf die Kurbelwelle wirkenden Massenkräfte von Pleuel, Kolben, Kolbenbolzen und den Ringen nachzustellen. Durch Differenzbildung von Stripstufe 7 und 8 lässt sich nun die Reibung der Kolbengruppe bestimmen, wobei sich der Anteil der Reibung von Pleuel- und Kolbenbolzenlager nicht herausrechnen lässt (vgl. Abbildung 3.11).

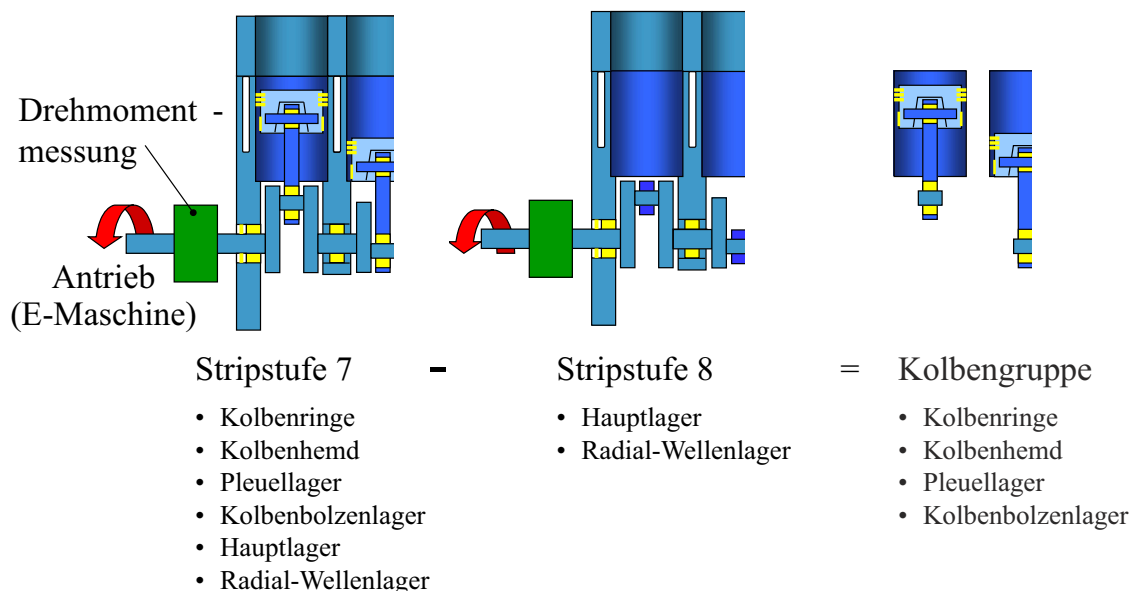
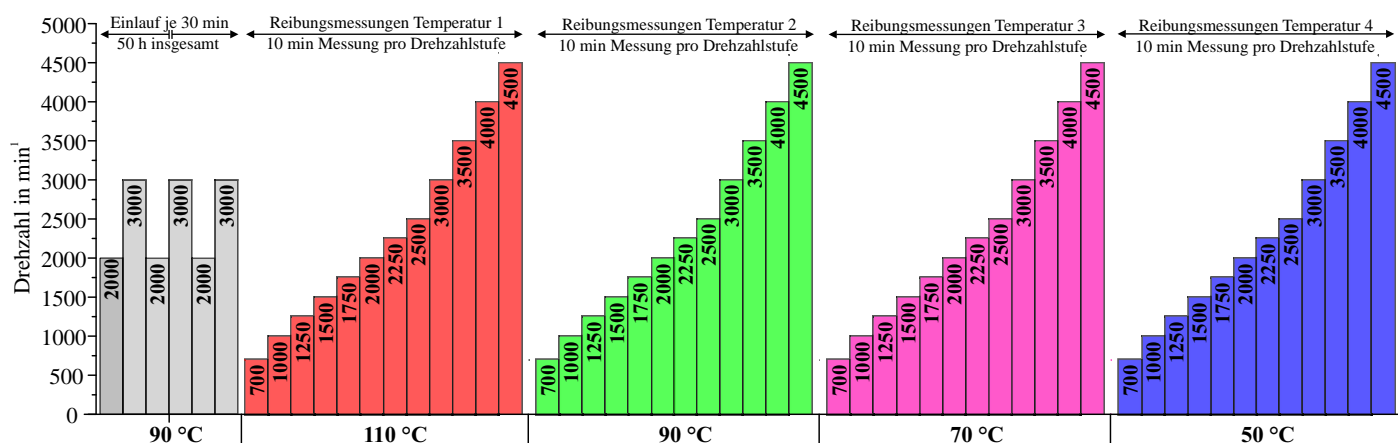


Abbildung 3.11: Die Stripstufen 7 und 8 der Strip-down-Methode zur Bestimmung der Reibung der Kolbengruppe in Verbrennungsmotoren.

Eine Übersicht der durchgeführten Schleppläufe und die Versuchsparameter zeigt Tabelle 3.15.

Tabelle 3.15: Versuchsparameter für die Reibungsuntersuchungen im geschleppten Motor.

Parameter	Daten des Versuchsstands
Motor	Daimler V6-Dieselmotor OM 642 LS DE 30 LA
Leistung	195 kW (265 PS) bei 3800 U/min
Drehmoment	620 Nm bei 1600 bis 2400 U/min
Beschichtung 1. Versuchsreihe	1.4122 (X39CrMoV17-1), LDS
Beschichtung 2. Versuchsreihe	1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3), LDS
Versuchsprogramm/Dauer	Stripstufe 7 und 8, je 205 h
Topring/Minutenring/Ölabstreifring	GDC®
Einbauspil der Kolben	30 – 40 µm
Tangentialkraft Topringe	15 – 17 N
Tangentialkraft Ölringe	15 – 17 N
Öl	Motoröl 0W30
Öl- und Wassertemperatur	50 °C, 70 °C, 90 °C, 110 °C

**Abbildung 3.12:** Ablauf der Messungen in den Stripstufen 7 und 8. Der Teileinlauf wird hier verkürzt dargestellt.

4 Ergebnisse

4.1 Mikrohärte und Mikrostruktur der Spritzschichten

Die Ergebnisse der Mikrohärtemessungen der Gruppe der Beschichtungen mit martensitischen Chromstählen zeigt Tabelle 4.1. Alle Messwerte zeigen hohe Standardabweichungen, die auf die zahlreichen Ungängen der Spritzschichten wie Poren, Splatgrenzflächen und Oxide zurückzuführen sind. In der Gruppe der Beschichtungen mit martensitischen Chromstählen zeigen sich Mikrohärten im Bereich von 500 HV 0,1 bei den Güten 1.4021 (X20Cr13) und 1.4034 (X46Cr13) auf beiden Substratarten und Spritzabständen. Die Güte 1.4057 (X17CrNi16-2) zeigt als einzige eine im Vergleich zum AlSi-Substrat leicht abgesenkte Härte auf Grauguss sowohl bei 35,5 mm als auch bei 60,0 mm Spritzabstand. Die Mikrohärten der Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.4122 (X39CrMo17-1) und 1.4112 (X90CrMoV18) weisen deutlich niedrigere Werte im Bereich zwischen von 330 bis 400 HV 0,1 auf.

Tabelle 4.1: Mikrohärte HV 0,1 (Prüfkraft 0,9807 N) der untersuchten LDS-Beschichtungen martensitischer Chromstähle auf Aluminium-Silizium- und Graugusssubstrat, gemessen im Querschliff, gemittelt aus 10 Einzelmessungen mit Angabe der Standardabweichung.

Beschichtung	Kurzname	Substrat	Spritzabstand	Mikrohärte
1.4021	X20Cr13	AlSi	35,5 mm	518 ± 35 HV 0,1
1.4021	X20Cr13	GG	35,5 mm	524 ± 56 HV 0,1
1.4021	X20Cr13	GG	60,0 mm	457 ± 43 HV 0,1
1.4034	X46Cr13	AlSi	35,5 mm	500 ± 47 HV 0,1
1.4034	X46Cr13	GG	35,5 mm	502 ± 52 HV 0,1
1.4034	X46Cr13	GG	60,0 mm	485 ± 34 HV 0,1
1.4122	X39CrMo17-1	AlSi	35,5 mm	334 ± 41 HV 0,1
1.4122	X39CrMo17-1	GG	35,5 mm	352 ± 22 HV 0,1
1.4122	X39CrMo17-1	GG	60,0 mm	339 ± 29 HV 0,1
1.4112	X90CrMoV18	AlSi	35,5 mm	380 ± 38 HV 0,1
1.4112	X90CrMoV18	GG	35,5 mm	374 ± 43 HV 0,1
1.4112	X90CrMoV18	GG	60,0 mm	306 ± 42 HV 0,1
1.4057	X17CrNi16-2	AlSi	35,5 mm	540 ± 31 HV 0,1
1.4057	X17CrNi16-2	GG	35,5 mm	411 ± 73 HV 0,1
1.4057	X17CrNi16-2	GG	60,0 mm	445 ± 41 HV 0,1

Die Mikrohärtewerte der alternativen Werkstoffauswahl werden in Tabelle 4.2 wiedergegeben. Die Schichten mit dem Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) weisen auf beiden Substrattypen und Spritzabständen Härten zwischen rund 380 und 430 HV 0,1 auf. Beschichtungen mit dem austenitischen Stahl 1.4316 (X1CrNi19-9) weisen eine deutlich niedrigere Härte von ca. 220 HV 0,1 auf AlSi- und Graugusssubstrat auf. Die Messwerte der Güten 1.4820 (X12CrNi26-5, ferritischer Chromstahl) und 1.6356 (X3NiCoMoTi18-12-4, Maraging-Stahl) liegen mit jeweils rund 320 HV 0,1 über diesem Niveau, wobei der Maraging-Stahl auf Graugusssubstrat bei 60 mm Spritzabstand einen Abfall der Härte aufweist (261 HV 0,1).

Tabelle 4.2: Mikrohärtte HV 0,1 (Prüfkraft 0,9807 N) der alternativen Werkstoffauswahl: Duplex-Stahl, austenitischer nichtrostender Stahl, ferritischer nichtrostender Stahl und Maraging-Stahl auf Aluminium-Silizium- und Graugusssubstrat, gemessen im Querschliff, gemittelt aus 10 Einzelmessungen mit Angabe der Standardabweichung.

Beschichtung	Kurzname	Substrat	Spritzabstand	Mikrohärtte
1.4462	X2CrNiMoN22-5-3	AlSi	35,5 mm	383 ± 57 HV 0,1
1.4462	X2CrNiMoN22-5-3	GG	35,5 mm	436 ± 32 HV 0,1
1.4462	X2CrNiMoN22-5-3	GG	60,0 mm	394 ± 46 HV 0,1
1.4316	X1CrNi19-9	AlSi	35,5 mm	219 ± 10 HV 0,1
1.4316	X1CrNi19-9	GG	60,0 mm	215 ± 20 HV 0,1
1.4820	X12CrNi26-5	AlSi	35,5 mm	329 ± 54 HV 0,1
1.6356	X3NiCoMoTi18-12-4	AlSi	35,5 mm	319 ± 47 HV 0,1
1.6356	X3NiCoMoTi18-12-4	GG	60,0 mm	261 ± 20 HV 0,1

4.1.1 Darstellung des Gefüges

Abbildung 4.1 zeigt LDS-Beschichtungen auf AlSi-Substrat mit den Werkstoffen 1.4021 (X20Cr13) und 1.4122 (X39CrMoV17-1) im Lichtmikroskop als Beispiel für eine niedrige und hohe Porosität an der Oberfläche. Zu erkennen sind die charakteristischen Poren und Oxidlamellen in den Spritzschichten. Auffällig sind die zahlreichen Ausbrüche bei der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMoV17-1). Die Schichtdicke beträgt ca. 150 µm nach der Honbearbeitung.

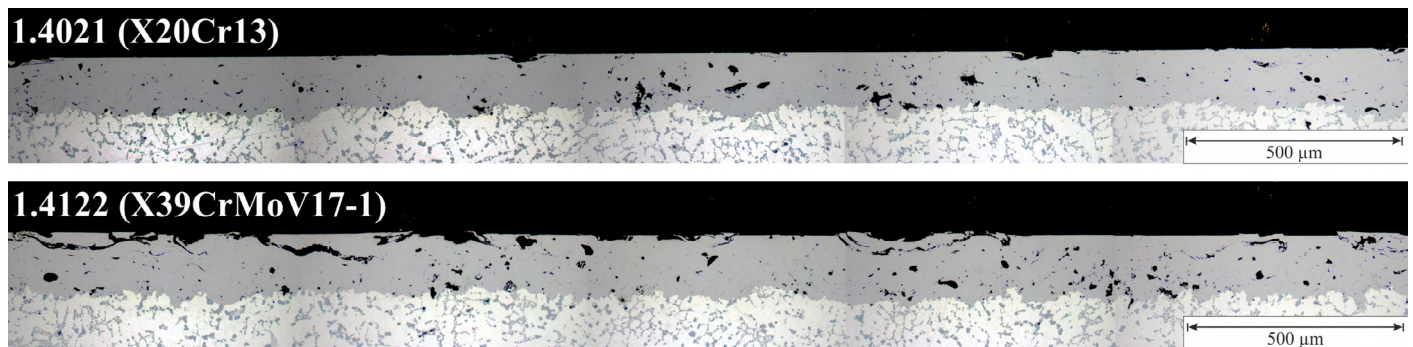


Abbildung 4.1: Querschliffe der Werkstoffe 1.4021 (X20Cr13) und 1.4122 (X39CrMoV17-1) im Lichtmikroskop als Beispiel für eine niedrige und hohe Porosität an der Oberfläche.

Abbildung 4.2 bis Abbildung 4.10 zeigen Gefügeaufnahmen aus Querschliffen der untersuchten Beschichtungen im Electron-Channeling-Kontrast (Orientierungskontrast, aufgenommen mit dem BSE-Detektor) im REM. In Abbildung 4.2 ist im linken Bildteil die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4021 (X20Cr13) in ihrer kompletten Höhe nach dem Honen (ca. 150 µm) dargestellt. Deutlich erkennbar sind hier die zahlreichen Poren und Oxidlamellen, die für LDS-Spritzschichten charakteristisch sind. In der Vergrößerung sind das ultrafeinkristalline martensitische Gefüge der Spritzschicht und Oxide erkennbar, die durch Pfeile markiert wurden. Die Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.4034 (X46Cr13) in Abbildung 4.3 und 1.4057 (X17CrNi16-2) in Abbildung 4.6 zeigen ebenfalls ein martensitisches Gefüge, wohingegen die Körner der Beschichtungen 1.4122 (X39CrMoV17-1, Abbildung 4.4) und 1.4112 (X90CrMoV18, Abbildung 4.5) überwiegend globulare oder stengelige mikrokristalline Körner aufweisen.

Die Schichten mit dem Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3, Abbildung 4.7) sowie des Austenits 1.4316 (X1CrNi19-9, Abbildung 4.8) zeigen ebenfalls ein globulares Gefüge, wobei bei der Beschichtung mit 1.4316 bei hoher Vergrößerung Zwillinge erkennbar sind. Die Beschichtung mit dem Maraging-Stahl 1.6356 (X2NiCoMoTi18-12-4, Abbildung 4.10) zeigt ein sehr fein ausgebildetes martensitisches Gefüge.

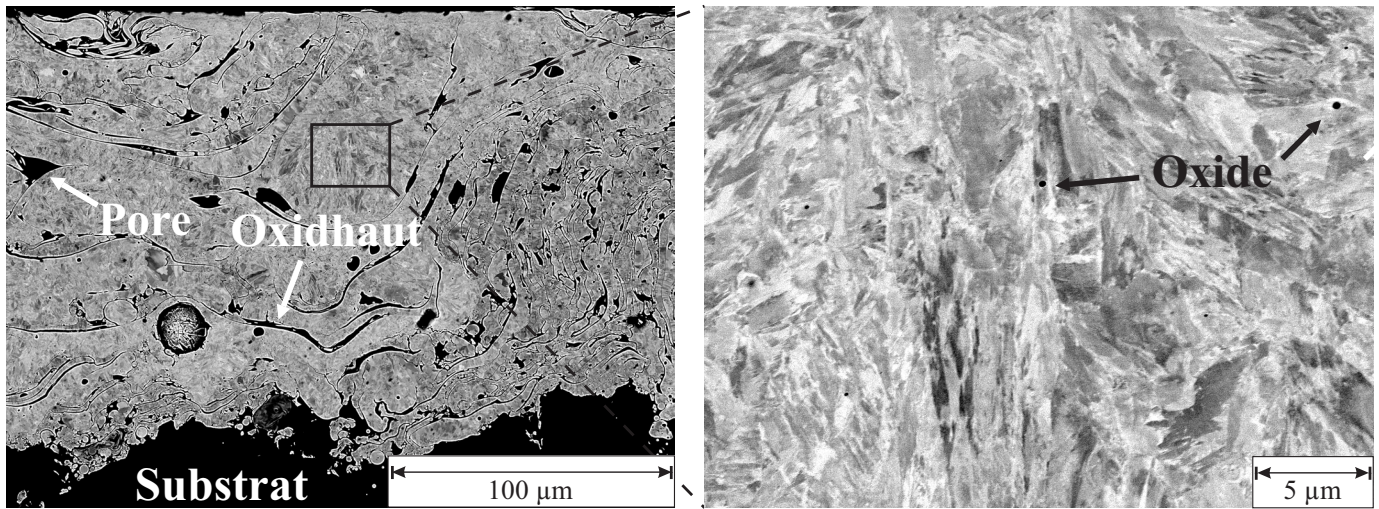


Abbildung 4.2: Gefüge des Werkstoffs 1.4021 (X20Cr13) auf AlSi-Substrat im Electron-Channeling-Kontrast, BSE-Detektor im REM.

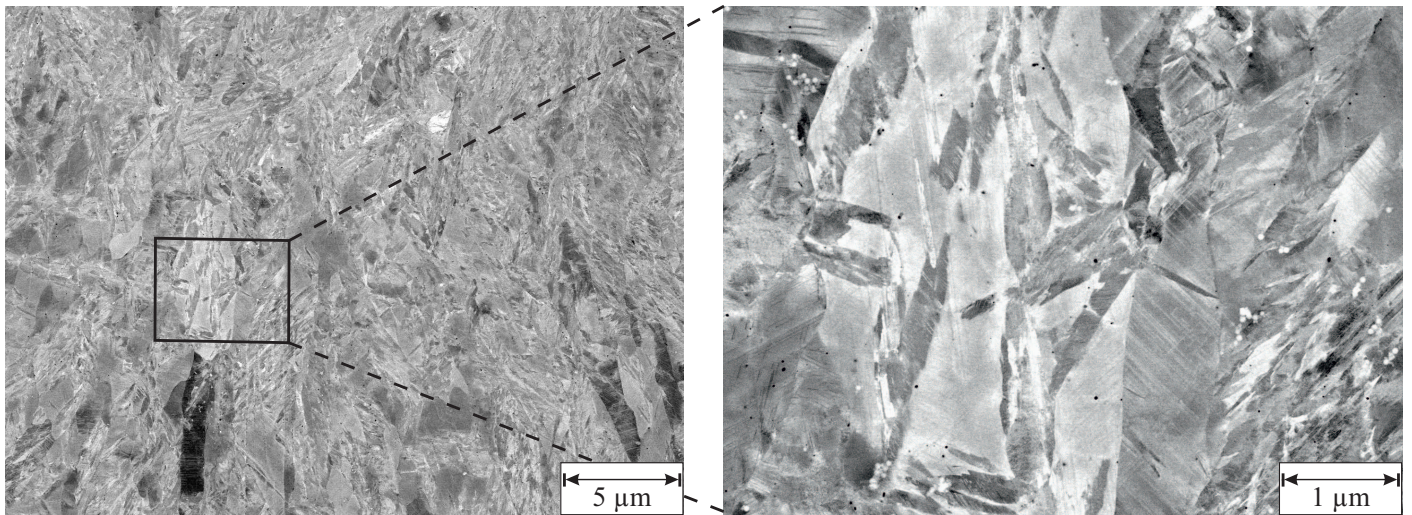


Abbildung 4.3: Gefüge des Werkstoffs 1.4034 (X46Cr13) auf AlSi-Substrat im Electron-Channeling-Kontrast, BSE-Detektor im REM.

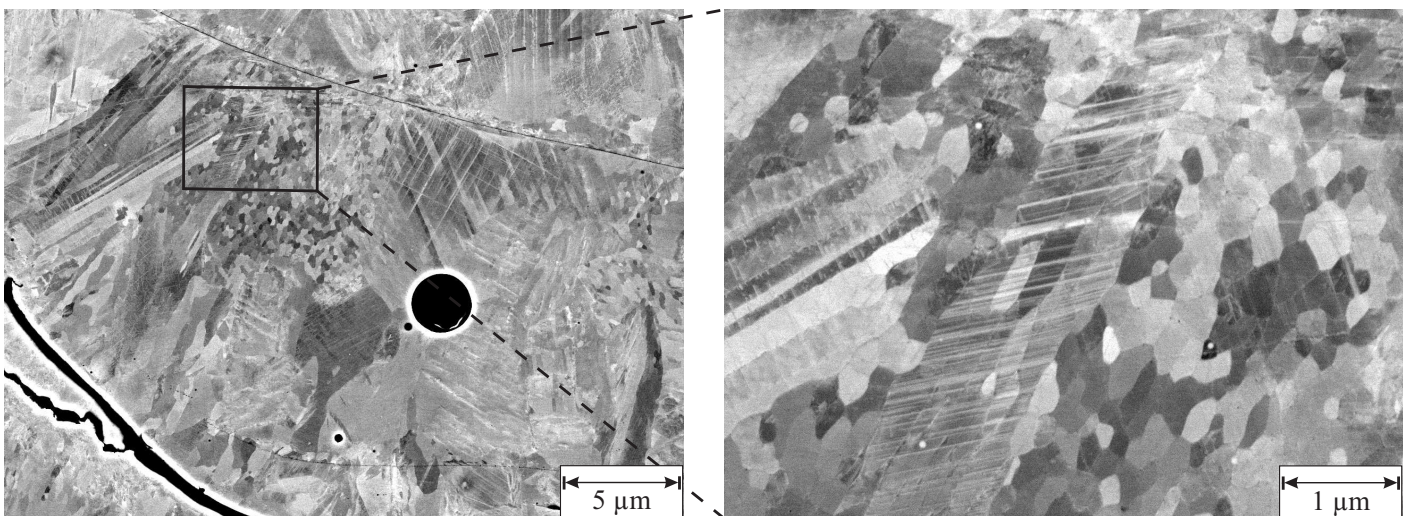


Abbildung 4.4: Gefüge des Werkstoffs 1.4122 (X39CrMoV17-1) auf AlSi-Substrat im Electron-Channeling-Kontrast, BSE-Detektor im REM.

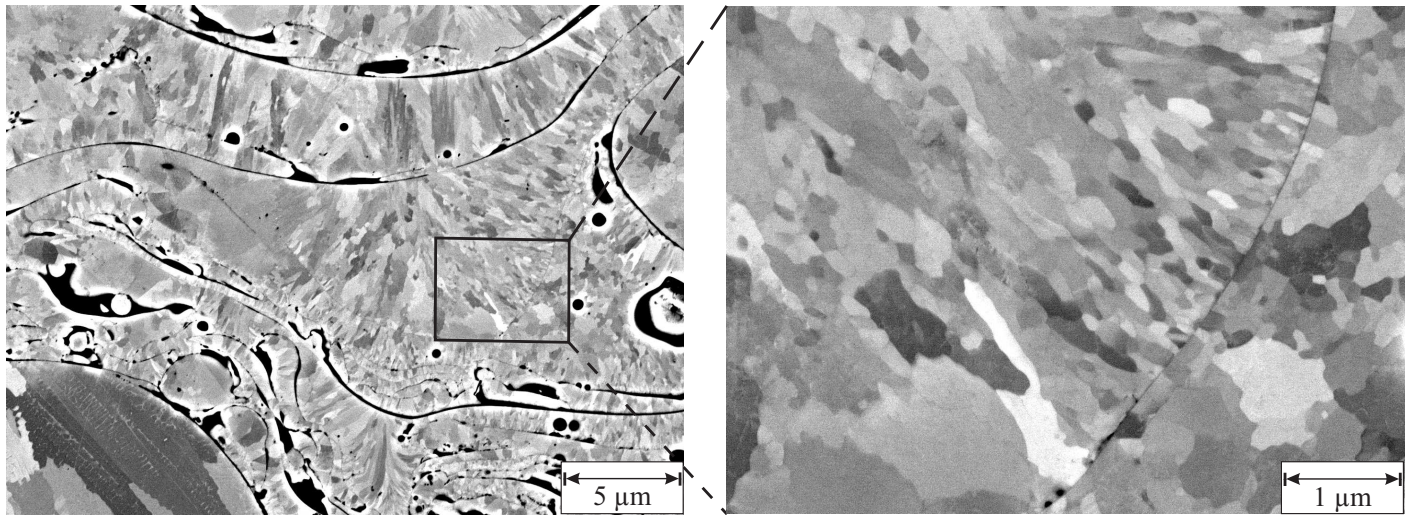


Abbildung 4.5: Gefüge des Werkstoffs 1.4112 (X90CrMoV18) auf AlSi-Substrat im Electron-Channeling-Kontrast, BSE-Detektor im REM.

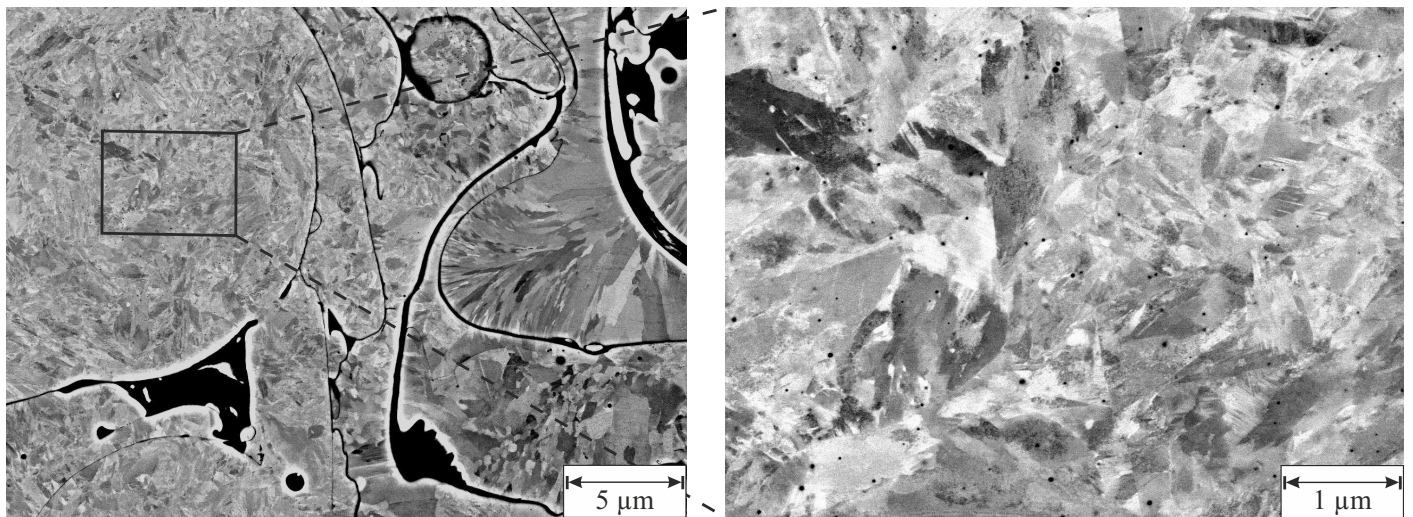


Abbildung 4.6: Gefüge des Werkstoffs 1.4057 (X17CrNi16-2) auf AlSi-Substrat im Electron-Channeling-Kontrast, BSE-Detektor im REM.

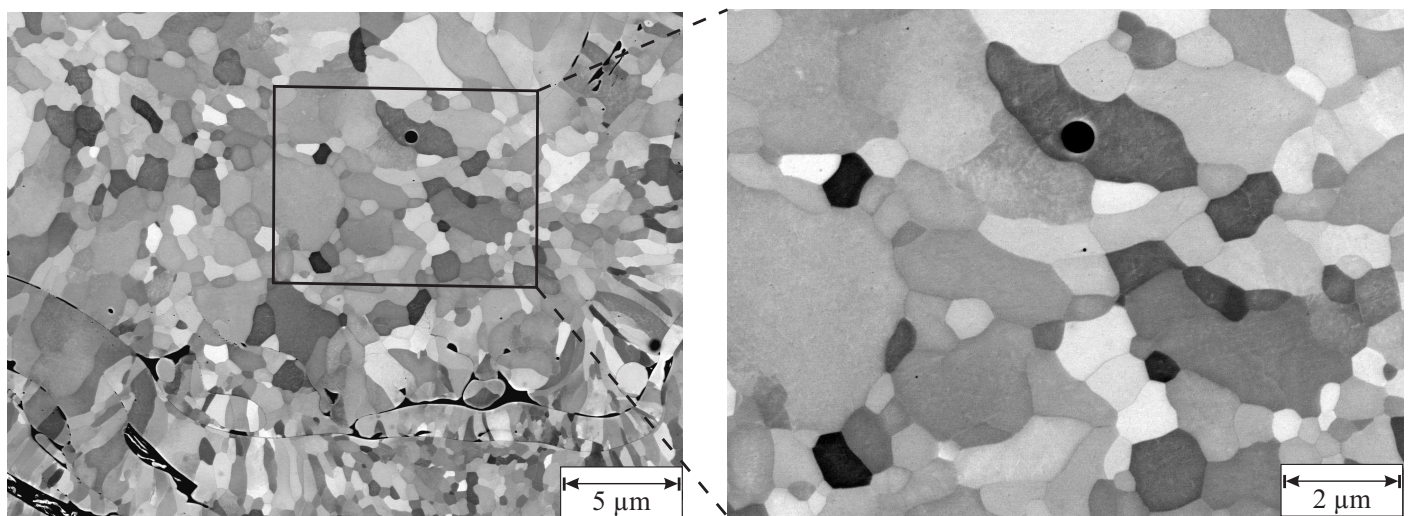


Abbildung 4.7: Gefüge des Werkstoffs 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) auf AlSi-Substrat im Electron-Channeling-Kontrast, BSE-Detektor im REM.

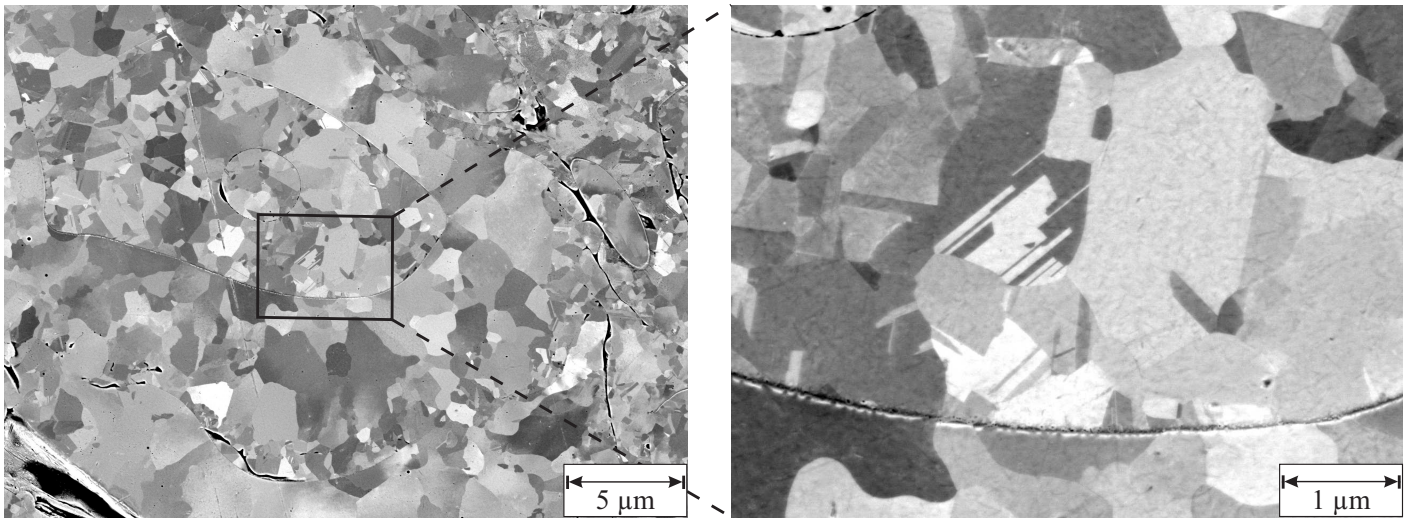


Abbildung 4.8: Gefüge des Werkstoffs 1.4316 (X1CrNi19-9) auf AlSi-Substrat im Electron-Channeling-Kontrast, BSE-Detektor im REM.

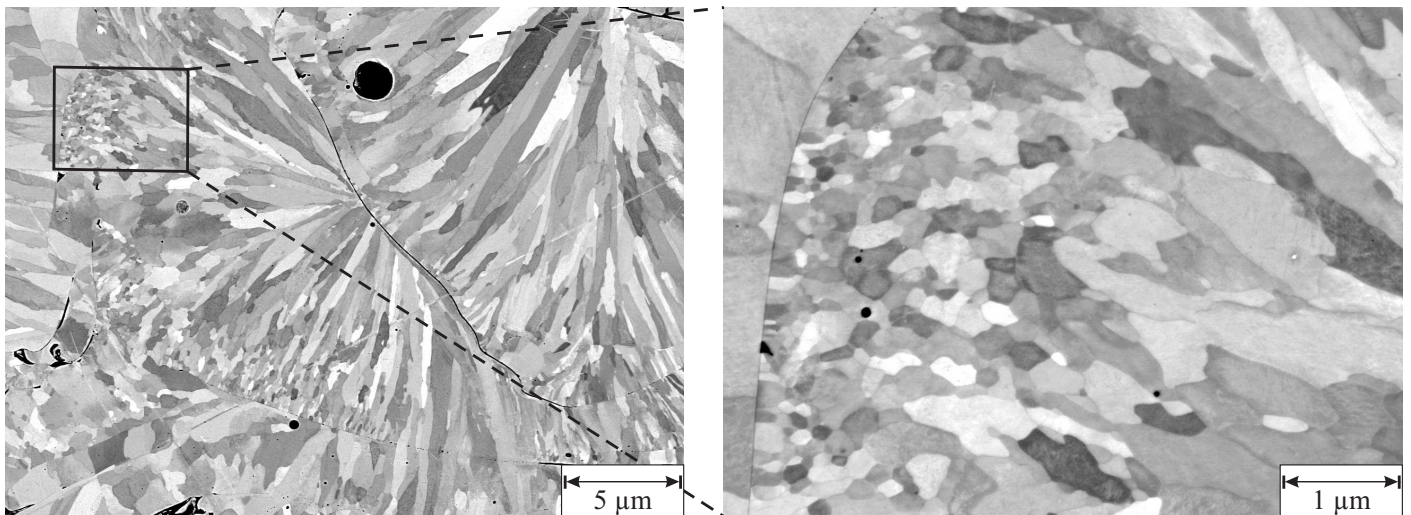


Abbildung 4.9: Gefüge des Werkstoffs 1.4820 (X12CrNi26-5) auf AlSi-Substrat im Electron-Channeling-Kontrast, BSE-Detektor im REM.

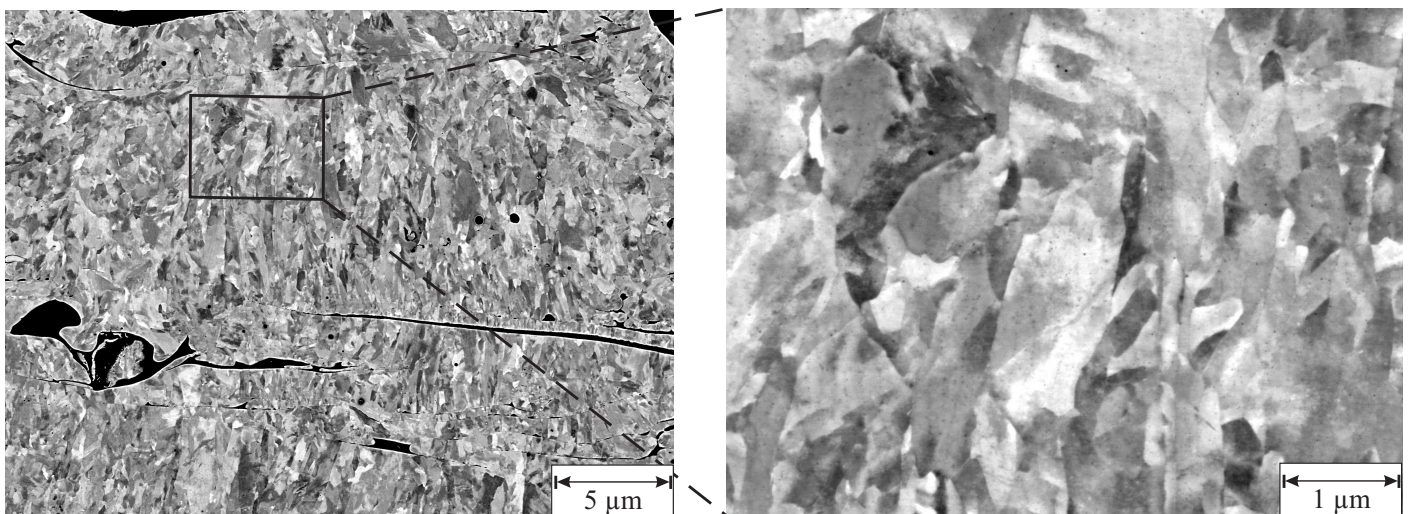


Abbildung 4.10: Gefüge des Werkstoffs 1.6356 (X2NiCoMoTi18-12-4) auf AlSi-Substrat im Electron-Channeling-Kontrast, BSE-Detektor im REM.

4.1.2 Oberflächentopographie

Die Oberflächen der LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4021 (X20Cr13) nach Honung A (hoher Energieeintrag) und Honung B (niedriger Energieeintrag) als Beispiel für eine niedrige Oberflächenporosität zeigt Abbildung 4.11, Oberflächen der LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4034 (X46Cr13) als Beispiel für eine hohe Oberflächenporosität zeigt Abbildung 4.12. Die Schichten wurden auf AlSi-Substrat gespritzt. Es sind in beiden Schicht- und Honvarianten Poren erkennbar, die bis zu 40 μm tief und im Falle der LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4034 (X46Cr13) mehrere Hundert μm breit sein können. Die Oberflächen weisen in allen Varianten Honriefen geringer Tiefe auf.

Oberflächenkennwerte aus flächenhaften Messungen gemäß DIN EN ISO 25178-2 der unterschiedlich gehonten LDS-Beschichtungen martensitischer Chromstähle auf Aluminium-Silizium-Substrat werden in Tabelle 4.3 wiedergegeben. Auffällig sind die sehr hohen Werte S_{sk}^1 und S_{ku}^2 . Diese deuten daraufhin, dass alle Probenoberflächen durch tiefe Poren gekennzeichnet sind.

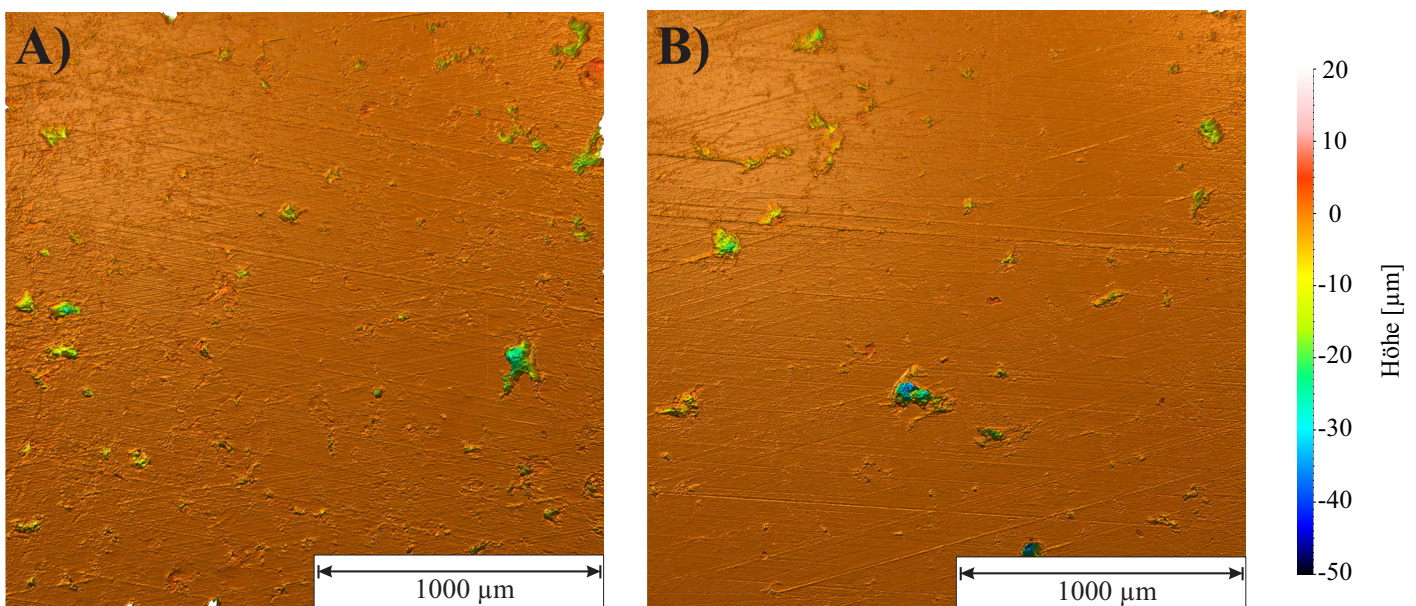


Abbildung 4.11: Oberflächen der LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4021 (X20Cr13) nach A) Honung A und B) Honung B als Beispiel für eine niedrige Oberflächenporosität.

Die zu Abbildung 4.11 und Abbildung 4.12 korrespondierenden Abbotkurven sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Es ist auffällig, dass die reduzierten Spitzenhöhen Sp_k im Falle der Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4034 mit Werten von 3,77 μm (Honung A) und 1,23 μm (Honung B) deutlich über denen der Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4021 (0,272 μm und 0,2 μm) liegen. Die Werte der reduzierten Riefentiefe liegen für die Beschichtungen der Variante 1.4034 ebenfalls auf einem deutlich höheren Niveau (1.4034 Honung A: 19,9 μm , Honung B: 12,70 μm ; 1.4021 Honung A: 0,929 μm , Honung B: 2,970 μm).

Die Höhen-Parameter gemäß DIN EN ISO 25178-2 der mittels Honung A (A) und Honung B (B) endbearbeiteten LDS-Beschichtungen martensitischer Chromstähle sind in Tabelle 4.3 und die Funktions-Parameter aus den Abbotkurven in Tabelle 4.4 aufgeführt. Die Tendenz zu einer rauerer Oberfläche mit tieferen Poren zeigen neben den Beschichtungen mit den Werkstoff 1.4034 auch die Beschichtungen mit 1.4122 (X39CrMo17-1) und 1.4112 (X90CrMoV18). Die Werte der Beschichtungen mit dem Werkstoff

¹Skewness, Grad der Symmetrie der Oberflächenerhöhungen zur Ebene. Überwiegen Spitzen, ist der Wert $S_{sk} > 0$, überwiegen Täler ist $S_{sk} < 0$.

²Kurtosis, Steilheit des Profils. Zeigt, ob im Vergleich zum Rest der Oberfläche außergewöhnlich hohe Täler oder Senken vorhanden sind ($S_{ku} > 3,00$) oder nicht ($S_{ku} < 3,00$).

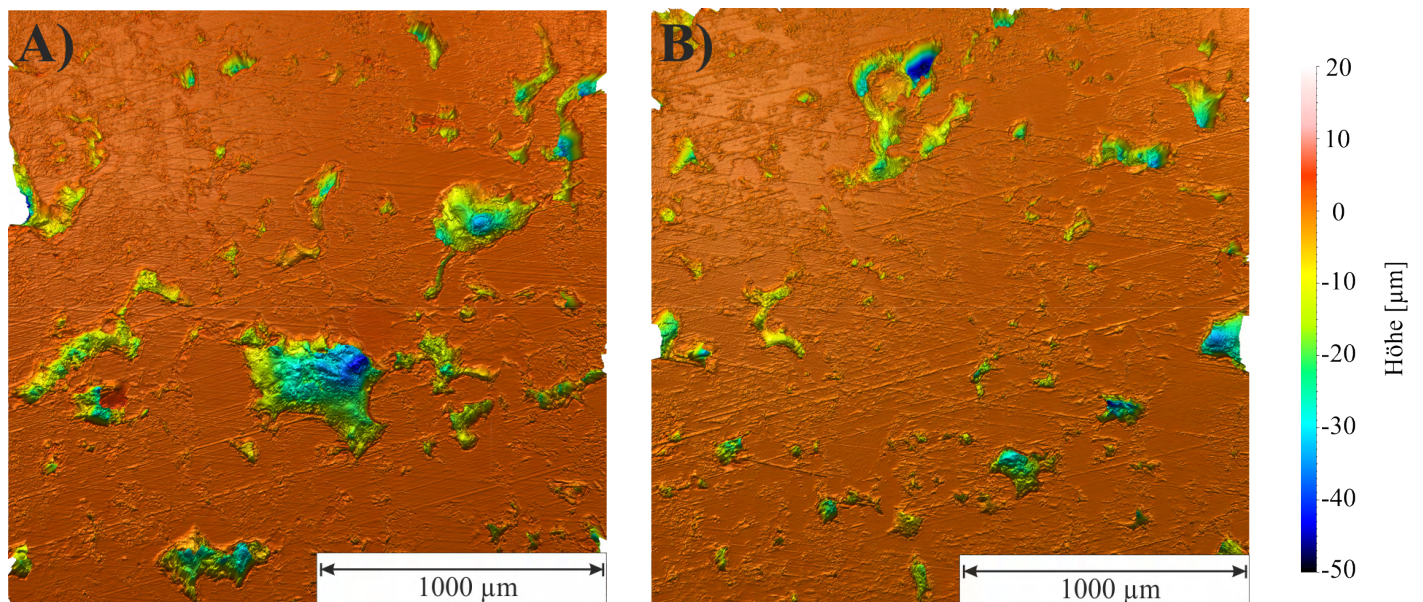


Abbildung 4.12: Oberflächen der LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4034 (X46Cr13) nach A) Honung A und B) Honung B als Beispiel für eine hohe Oberflächenporosität.

1.4057 (X17CrNi16-2) bewegen sich auf dem Niveau von 1.4021 (X20Cr13).

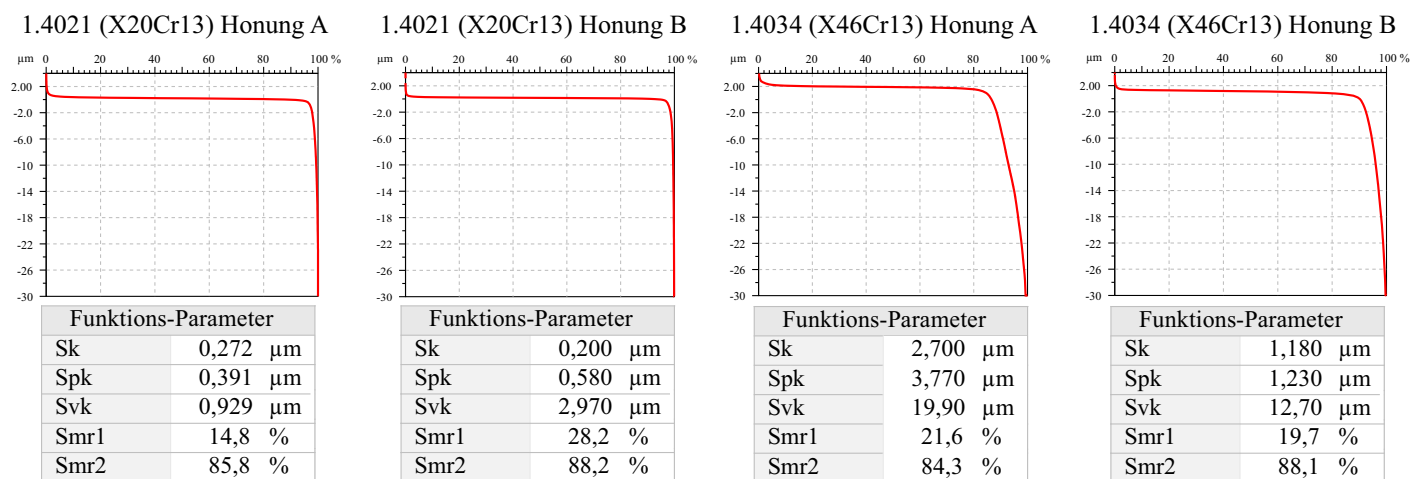


Abbildung 4.13: Abbotkurven der Oberflächen der LDS-Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.4021 (X20Cr13) und 1.4034 (X46Cr13) nach Honung A und Honung B als Beispiel für eine niedrige und hohe Oberflächenporosität.

Die Höhen-Parameter aus flächenhaften Messungen gemäß DIN EN ISO 25178-2 der mittels Honung A (A) und Honung B (B) endbearbeiteten LDS-Beschichtungen der alternativen Werkstoffauswahl auf Aluminium-Silizium-Substrat sind in Tabelle 4.5 dargestellt, die Funktions-Parameter aus den Abbottkurven zeigt Tabelle 4.6. Sowohl die Beschichtung mit dem Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3), als auch dem austenitischen Stahl 1.4316 (X1CrNi19-9) und Maraging-Stahl 1.6356 (X3NiCoMoTi18-12-4) zeigen eine Oberflächenrauheit und Porosität auf dem Niveau der Beschichtungen mit den martensitischen Chromstählen 1.4021 und 1.4057.

Tabelle 4.3: Höhen-Parameter aus flächenhaften Messungen gemäß DIN EN ISO 25178-2 der mittels Honung A (A) und Honung B (B) endbearbeiteten LDS-Beschichtungen martensitischer Chromstähle auf Aluminium-Silizium-Substrat, konfokal gemessen.

Beschichtung	Sa ^a	Sq ^b	Sz ^c	Sp ^d	Sv ^e	Ssk ^f	Sku ^g
1.4021 (X20Cr13) A	0,41 µm	1,50 µm	41,20 µm	15,50 µm	25,60 µm	-9,69	112,00
1.4021 (X20Cr13) B	0,32 µm	1,56 µm	42,90 µm	5,02 µm	37,80 µm	-15,10	270,00
1.4034 (X46Cr13) A	3,29 µm	5,94 µm	61,90 µm	12,00 µm	49,90 µm	-3,63	16,80
1.4034 (X46Cr13) B	1,98 µm	4,46 µm	55,40 µm	6,22 µm	49,20 µm	-5,17	33,60
1.4122 (X39CrMo17-1) A	1,02 µm	2,99 µm	74,60 µm	6,12 µm	68,50 µm	-9,34	133,00
1.4122 (X39CrMo17-1) B	1,54 µm	4,13 µm	61,80 µm	7,83 µm	53,90 µm	-6,52	50,70
1.4112 (X90CrMoV18) A	1,56 µm	4,16 µm	95,10 µm	21,10 µm	73,90 µm	-7,15	71,40
1.4112 (X90CrMoV18) B	1,03 µm	2,90 µm	68,00 µm	12,60 µm	55,30 µm	-7,02	63,70
1.4057 (X17CrNi16-2) A	0,52 µm	1,64 µm	42,90 µm	10,60 µm	32,30 µm	-8,35	92,00

^aArithmetische Durchschnittshöhe der Oberfläche

^bDurchschnittliche quadratische Höhe der Oberfläche

^cMaximale Höhe der Oberfläche

^dMaximale Spitzenhöhe der Oberfläche

^eMaximale Muldentiefe der Oberfläche

^fSchiefe der Oberfläche

^gSteilheit der Amplitudendichtekurve

Tabelle 4.4: Funktions-Parameter aus den Abbottkurven flächenhafter Messungen gemäß DIN EN ISO 25178-2 der mittels Honung A (A) und Honung B (B) endbearbeiteten LDS-Beschichtungen martensitischer Chromstähle auf Aluminium-Silizium-Substrat, konfokal gemessen.

Beschichtung	Sk ^a	Spk ^b	Svk ^c	Smr1 ^d	Smr2 ^e	Spq	Svq	Smq
1.4021 (X20Cr13) A	0,27 µm	0,39 µm	0,93 µm	14,8 %	25,6 %	–	–	–
1.4021 (X20Cr13) B	0,20 µm	0,58 µm	2,97 µm	28,2 %	88,2 %	–	–	–
1.4034 (X46Cr13) A	2,70 µm	3,77 µm	19,90 µm	21,6 %	84,3 %	4,08	14,90	88,80
1.4034 (X46Cr13) B	1,18 µm	1,23 µm	12,70 µm	19,7 %	88,1 %	1,01	16,80	90,70
1.4122 (X39CrMo17-1) A	0,69 µm	0,72 µm	6,90 µm	21,5 %	89,3 %	–	–	–
1.4122 (X39CrMo17-1) B	1,24 µm	2,39 µm	15,70 µm	26,0 %	89,8 %	–	–	–
1.4112 (X90CrMoV18) A	1,13 µm	1,21 µm	11,37 µm	18,4 %	88,5 %	1,08	19,04	92,30
1.4112 (X90CrMoV18) B	1,56 µm	1,56 µm	14,20 µm	20,3 %	88,3 %	1,13	15,60	87,90
1.4057 (X17CrNi16-2) A	0,48 µm	0,65 µm	5,43 µm	21,3 %	88,7 %	0,46	20,65	86,80

^aKernrauheit

^breduzierte Spitzenhöhe

^creduzierte Riefentiefe

^dFlächenmaterialanteil

^eFlächenmaterialanteil

Tabelle 4.5: Höhen-Parameter aus flächenhaften Messungen gemäß DIN EN ISO 25178-2 der mittels Honung A und B endbearbeiteten LDS-Beschichtungen der alternativen Werkstoffauswahl auf Aluminium-Silizium-Substrat, konfokal gemessen.

Beschichtung	Sa ^a	Sq ^b	Sz ^c	Sp ^d	Sv ^e	Ssk ^f	Sku ^g
1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) A	0,19 µm	0,74 µm	30,50 µm	6,43 µm	24,30 µm	-16,50	351,00
1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) B	0,14 µm	0,72 µm	24,70 µm	2,89 µm	21,80 µm	-16,20	320,00
1.4316 (X1CrNi19-9) A	0,48 µm	1,67 µm	40,70 µm	8,30 µm	32,40 µm	-8,98	96,60
1.6356 (X3NiCoMoTi18-12-4) A	0,14 µm	0,69 µm	37,90 µm	12,40 µm	25,60 µm	-16,00	401,00
1.6356 (X3NiCoMoTi18-12-4) B	0,17 µm	0,81 µm	34,70 µm	12,20 µm	22,50 µm	-12,80	250,00

^aArithmetische Durchschnittshöhe der Oberfläche

^bDurchschnittliche quadratische Höhe der Oberfläche

^cMaximale Höhe der Oberfläche

^dMaximale Spitzenhöhe der Oberfläche

^eMaximale Muldentiefe der Oberfläche

^fSchiefte der Oberfläche

^gSteilheit der Amplitudendichtekurve

Tabelle 4.6: Funktions-Parameter aus den Abbottkurven flächenhafter Messungen gemäß DIN EN ISO 25178-2 der mittels Honung A (A) und Honung B (B) endbearbeiteten LDS-Beschichtungen der alternativen Werkstoffauswahl auf Aluminium-Silizium-Substrat, konfokal gemessen.

Beschichtung	Sk ^a	Spk ^b	Svk ^c	Smr1 ^d	Smr2 ^e	Spq	Svq	Smq
1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) A	0,48 µm	0,65 µm	5,43 µm	21,3 %	88,7 %	0,46	20,65	96,83
1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) B	0,25 µm	0,22 µm	1,09 µm	14,3 %	26,3 %	–	–	–
1.4316 (X1CrNi19-9) A	0,33 µm	0,26 µm	2,35 µm	14,2 %	85,1 %	0,22	15,40	98,20
1.6356 (X3NiCoMoTi18-12-4) A	0,13 µm	0,20 µm	0,53 µm	12,9 %	77,1 %	0,12	18,5	99,6
1.6356 (X3NiCoMoTi18-12-4) B	0,16 µm	0,38 µm	1,18 µm	21,0 %	83,2 %	–	–	–

^aKernrauheit

^breduzierte Spitzenhöhe

^creduzierte Riefentiefe

^dFlächenmaterialanteil

^eFlächenmaterialanteil

4.1.3 EBSD-Untersuchungen der LDS-Schichten

Phasenverteilung und Korngröße auf Aluminium-Silizium- und Graugusssubstrat - martensitische Chromstähle

Die Anteile von Restaustenit (RA) und Martensit der Spritzschichten martensitischer Chromstähle zeigt Abbildung 4.14 in EBSD-Phasenkarten. In der Abbildung ist der kubisch raumzentrierte Martensit in roter und der kubisch flächenzentrierte Austenit in blauer Farbe dargestellt. Die unterschiedliche Farbsättigung ergibt sich aus einem abweichenden Bandkontrast. War dieser bei einer Messung besser, erscheinen die Farben heller. Alle Materialien wurden auf AlSi-Substrat mit dem gleichen Abstand von 35,5 mm gespritzt. Es fällt auf, dass der Anteil von Martensit von Werkstoff A (1.4021, X20Cr13), der praktisch vollständig martensitisch erstarrt ist (1 % RA), bis Werkstoff D (1.4112, X90CrMoV18) erheblich abnimmt. Bei der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4112 hat der Austenit unter den gegebenen Abkühlbedingungen praktisch nicht mehr in Martensit umgewandelt (99,8 % RA). Der Umschwung auf ein primär restaustenitisches Gefüge findet beim Werkstoff 1.4122 (X39CrMoV17-1) statt, der 62 % Restaustenit aufweist. Die mittleren Korndurchmesser und Kornflächen für die Phasen Martensit und Restaustenit der LDS-Beschichtungen mit martensitischen Chromstählen zeigt Tabelle 4.9. Der mittlere Korndurchmesser des Martensits in der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4021 (X20Cr13) beläuft sich auf $0,23\text{ }\mu\text{m}$, die mittlere Kornfläche beträgt $0,14\text{ }\mu\text{m}^2$. Der Restaustenit weist mit $0,16\text{ }\mu\text{m}$ einen ähnlichen mittleren Durchmesser, mit $0,03\text{ }\mu\text{m}^2$ jedoch eine deutlich kleinere Kornfläche als die des Martensits auf. Bei der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4034 (X46Cr13) sind die mittleren Korndurchmesser und Kornflächen für Martensit und Restaustenit auf ähnlichem Niveau. Die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMoV17-1) weist ähnlich große Martensitkörner wie jene mit den Werkstoffen 1.4021 und 1.4034, jedoch wesentlich größere Restaustenitkörner (mittl. Korndurchmesser $0,36\text{ }\mu\text{m}$, mittl. Kornfläche $0,52\text{ }\mu\text{m}^2$) auf. Die Martensitkörner der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4112 (X90CrMoV18) sind mit $0,1\text{ }\mu\text{m}$ Korndurchmesser sehr klein, die Restaustenitkörner sind ähnlich groß wie die der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122.

Ergänzend zu den Messungen auf AlSi-Substrat bei 35,5 mm Spritzabstand wurden die Phasenanteile und Korngrößen auch auf GG-Substrat bei 35,5 und 60 mm Spritzabstand mithilfe von EBSD-Messungen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Bei den Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4021 (X20Cr13) wurden auf AlSi-Substrat 1 % (35,5 mm Spritzabstand) und auf GG-Substrat bei 60,0 mm Spritzabstand 14 % Restaustenit nachgewiesen. Beim Werkstoff 1.4034 (X46Cr13) stimmen die Restaustenitgehalte auf AlSi-Substrat bei 35,5 mm Spritzabstand und auf GG-Substrat bei 60,0 mm Spritzabstand überein (36 bzw. 37 %). Auf GG-Substrat bei 35,5 mm Spritzabstand ist der Restaustenitgehalt mit 44 % höher (vgl. Abbildung 4.15). Bei der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMoV17-1) stimmen wiederum die Restaustenitgehalte auf GG-Substrat bei 35,5 und 60,0 mm Spritzabstand überein (47 bzw. 46 %, s. Abbildung 4.16). Auf AlSi-Substrat ist der Restaustenitgehalt mit 62 % deutlich höher. Die Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4112 (X90CrMoV18) zeigen auf allen Substraten und Spritzabständen ein nahezu komplett austenitisches Gefüge, wie auch Abbildung 4.17 zu entnehmen ist. Beim Werkstoff 1.4057 (X17CrNi16-2, Abbildung 4.18), der im Vergleich als einziger mit Nickel legiert ist, gibt es eine deutliche Abweichung im Restaustenitgehalt bei 35,5 mm Spritzabstand auf GG-Substrat. Hier liegt ein fast vollständig in Martensit umgewandeltes Gefüge mit nur 3 % RA vor, wohingegen die Schichten auf AlSi-Substrat bei 35,5 mm Spritzabstand und auf GG-Substrat bei 60,0 mm Spritzabstand RA-Gehalte von 17 bzw. 11 % aufweisen. Die mittleren Korndurchmesser und Kornflächen auf GG-Substrat, wie in Tabelle 4.9 aufgeführt, machen den Einfluss des Spritzabstandes und des Substrates klar. Bei 60,0 mm Spritzabstand bei der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4021 (X20Cr13) ist die mittlere Kornfläche des Martensits erheblich kleiner als auf AlSi-Substrat (GG: $0,05\text{ }\mu\text{m}^2$, AlSi: $0,14\text{ }\mu\text{m}^2$). Diese Tendenz ist auch bei den anderen Werkstoffen beobachtbar, hier wird jedoch deutlich, dass sich auch bei 35,5 mm Spritzabstand ein deutlich feineres Gefüge auf GG-Substrat eingestellt hat. Ein auffälliger Unterschied zwischen den auf AlSi- bei 35,5 mm

und GG-Substrat bei 60 mm Abstand gespritzten Schichten ist die Morphologie der Splats. Bei kleinem Spritzabstand wirken diese blockartig, und bei höherem Spritzabstand sehr stark eingeformt. Die Splatmorphologie bei GG-Substrat und 35,5 mm Spritzabstand entspricht jener bei AlSi-Substrat.

EBSD-Messungen von Beschichtungen des Werkstoffs 1.4057 (X17CrNi16-2) auf AlSi- (35,5 mm Spritzabstand) und GG-Substrat (60 mm Spritzabstand) zeigt Abbildung 4.18. Der Werkstoff 1.4057 zählt zu den martensitischen Chromstählen, ist aber bei der Werkstoffauswahl dieser Arbeit als einziger mit Nickel legiert, weswegen er gesondert betrachtet wird. Die Beschichtungen weisen ein martensitisches Gefüge mit 17 % RA (AlSi-Substrat) bzw. 3 und 11 % auf (GG-Substrat, 35,5 und 60 mm Spritzabstand).

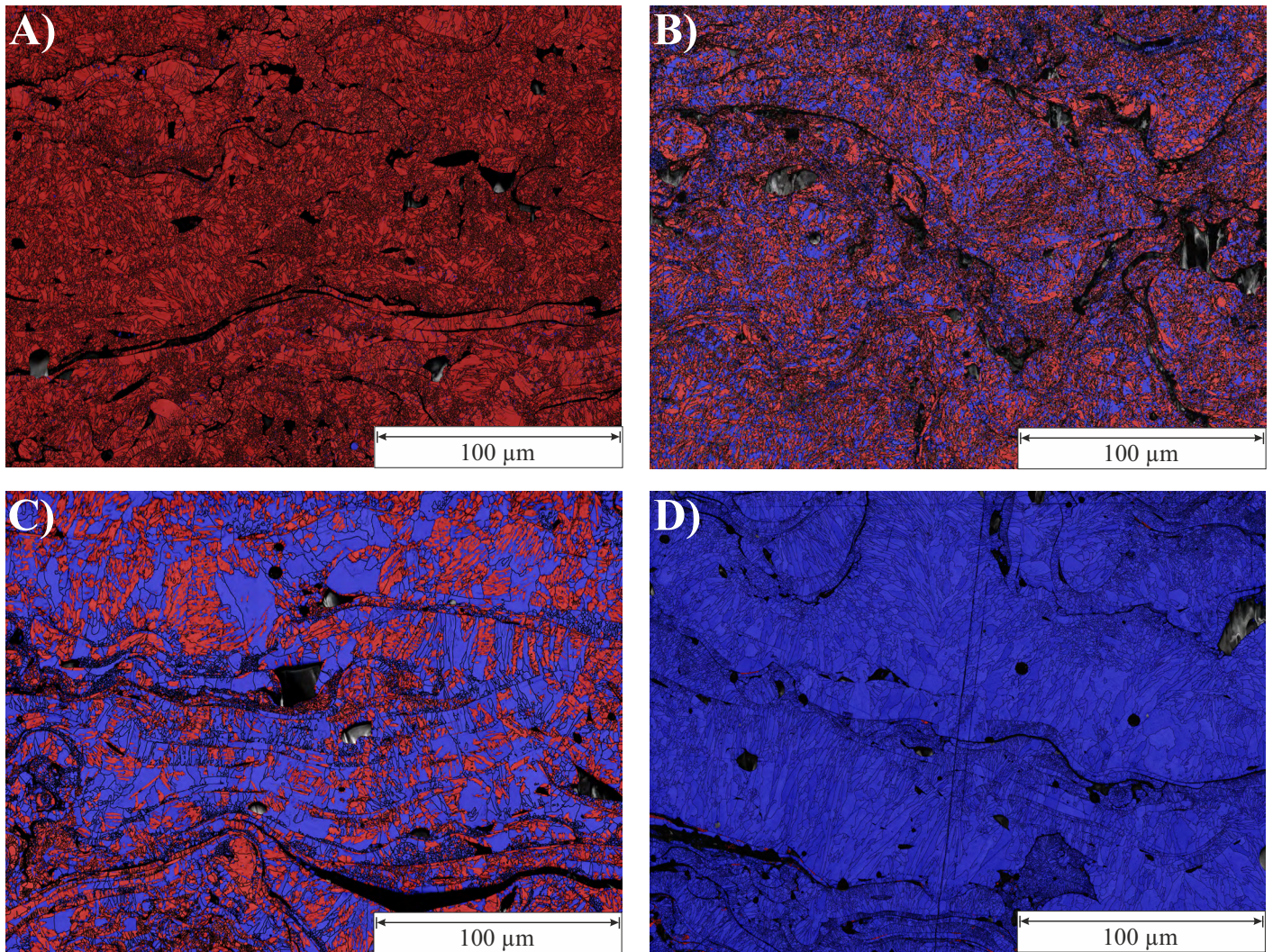


Abbildung 4.14: Phasenkarten der spritzrauen LDS-Beschichtungen mit martensitischen Chromstählen auf Aluminium-Silizium-Substrat im Querschliff, rot=Martensit; blau=Restaustenit; A) 1.4021 (X20Cr13), 99 % Martensit, 1 % Restaustenit; B) 1.4034 (X46Cr13), 64 % Martensit, 36 % Restaustenit; C) 1.4122 (X39CrMo17-1), 38 % Martensit, 62 % Restaustenit; D) 1.4112 (X90CrMoV18), 0,2 % Martensit, 99,8 % Restaustenit.

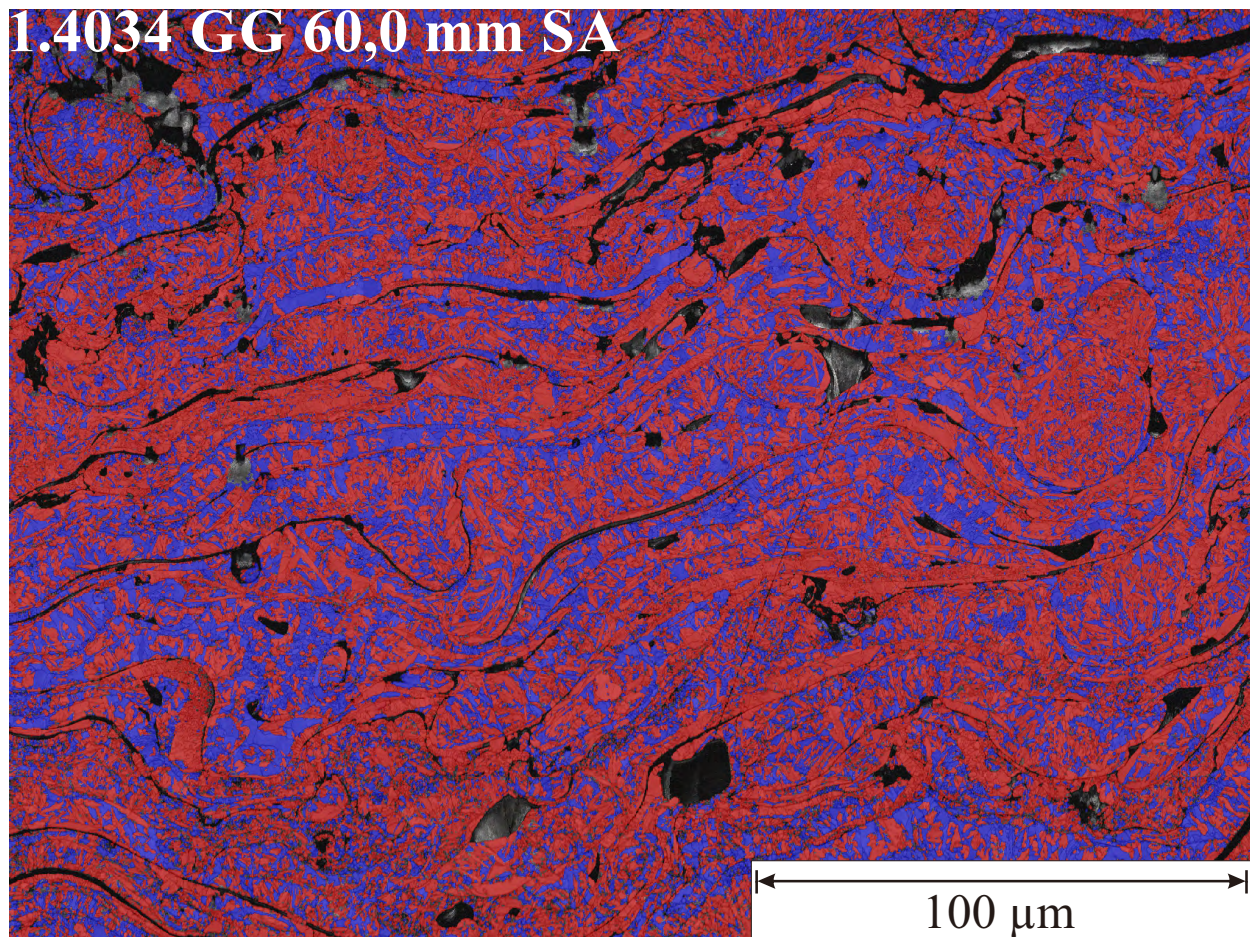
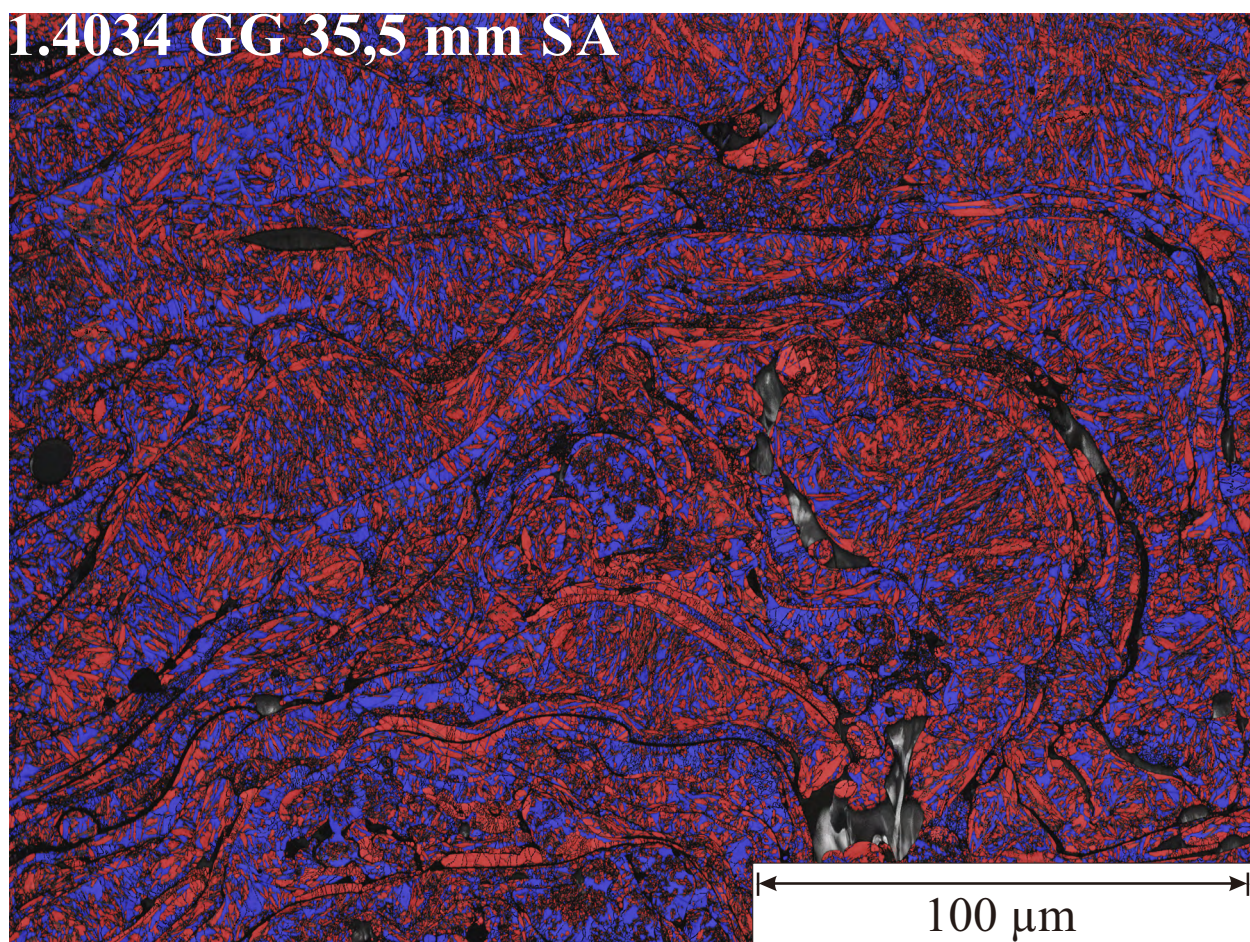


Abbildung 4.15: Phasenkarten spritzrauer Beschichtungen des Werkstoffs 1.4034 (X46Cr13) bei unterschiedlichen Spritzabständen (SA) auf GG-Substrat. Rot=Martensit; blau=Restaustenit.

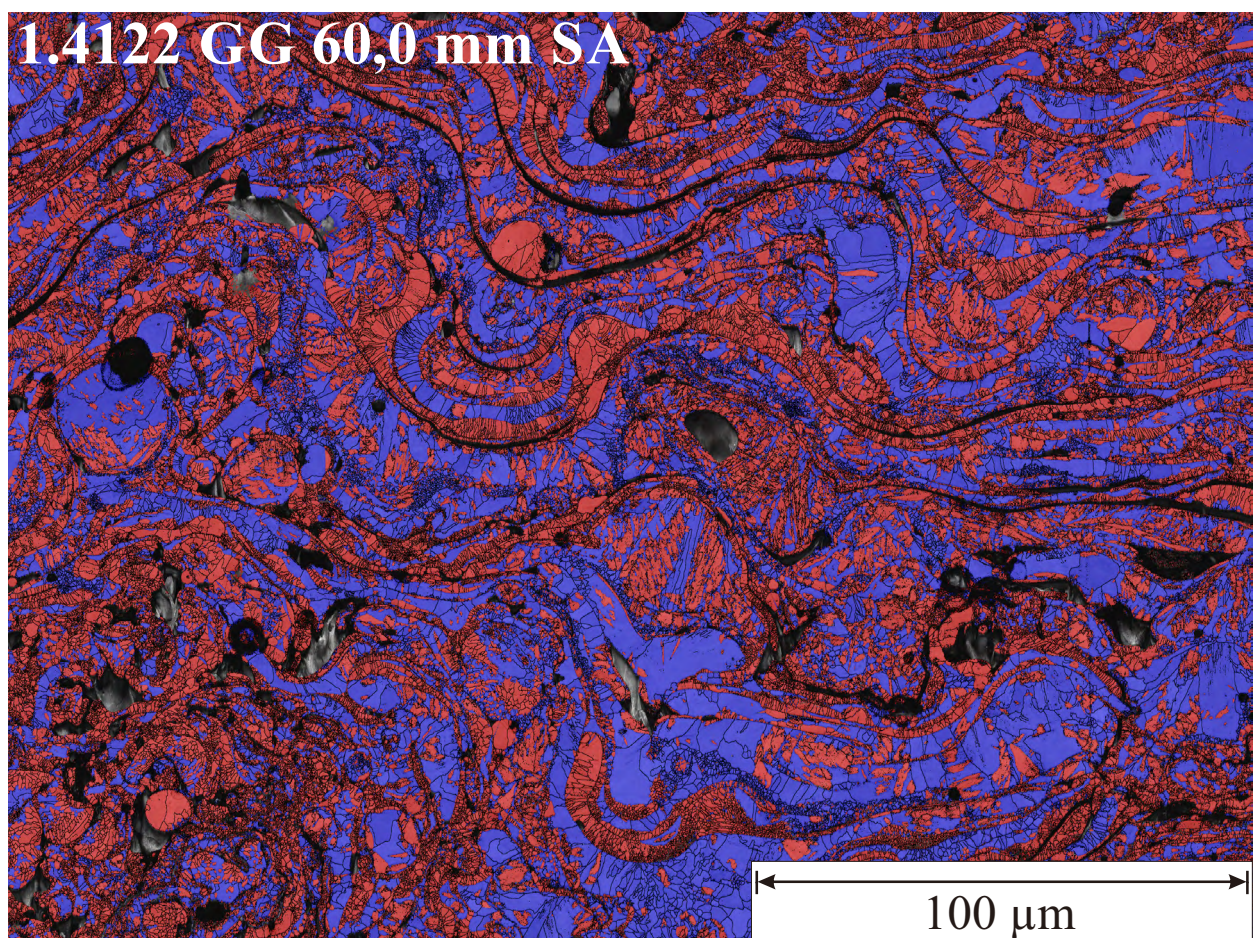
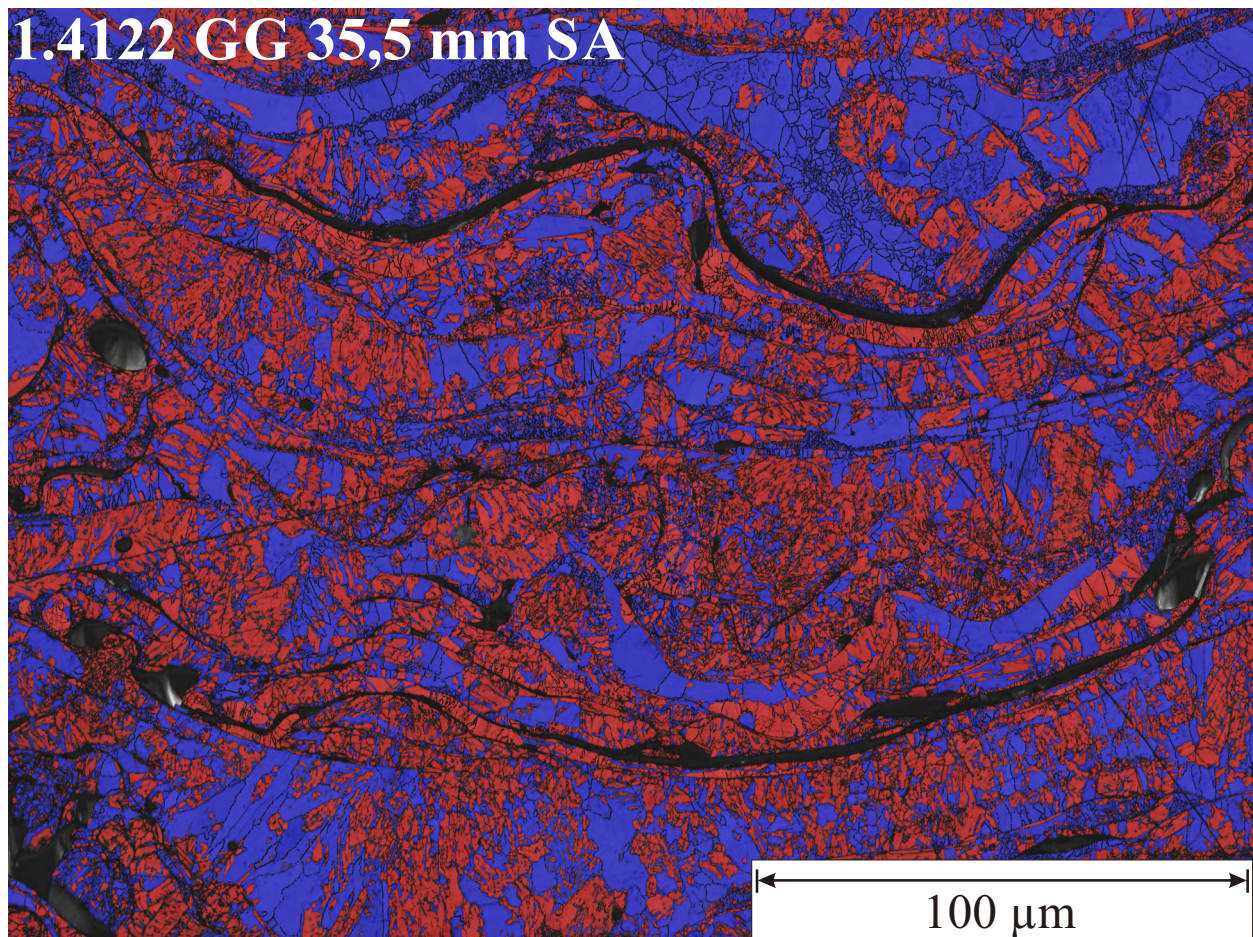


Abbildung 4.16: Phasenkarten spritzrauer Beschichtungen des Werkstoffs 1.4122 (X39CrMo17-1) bei unterschiedlichen Spritzabständen (SA) auf GG-Substrat. Rot=Martensit; blau=Restaustenit.

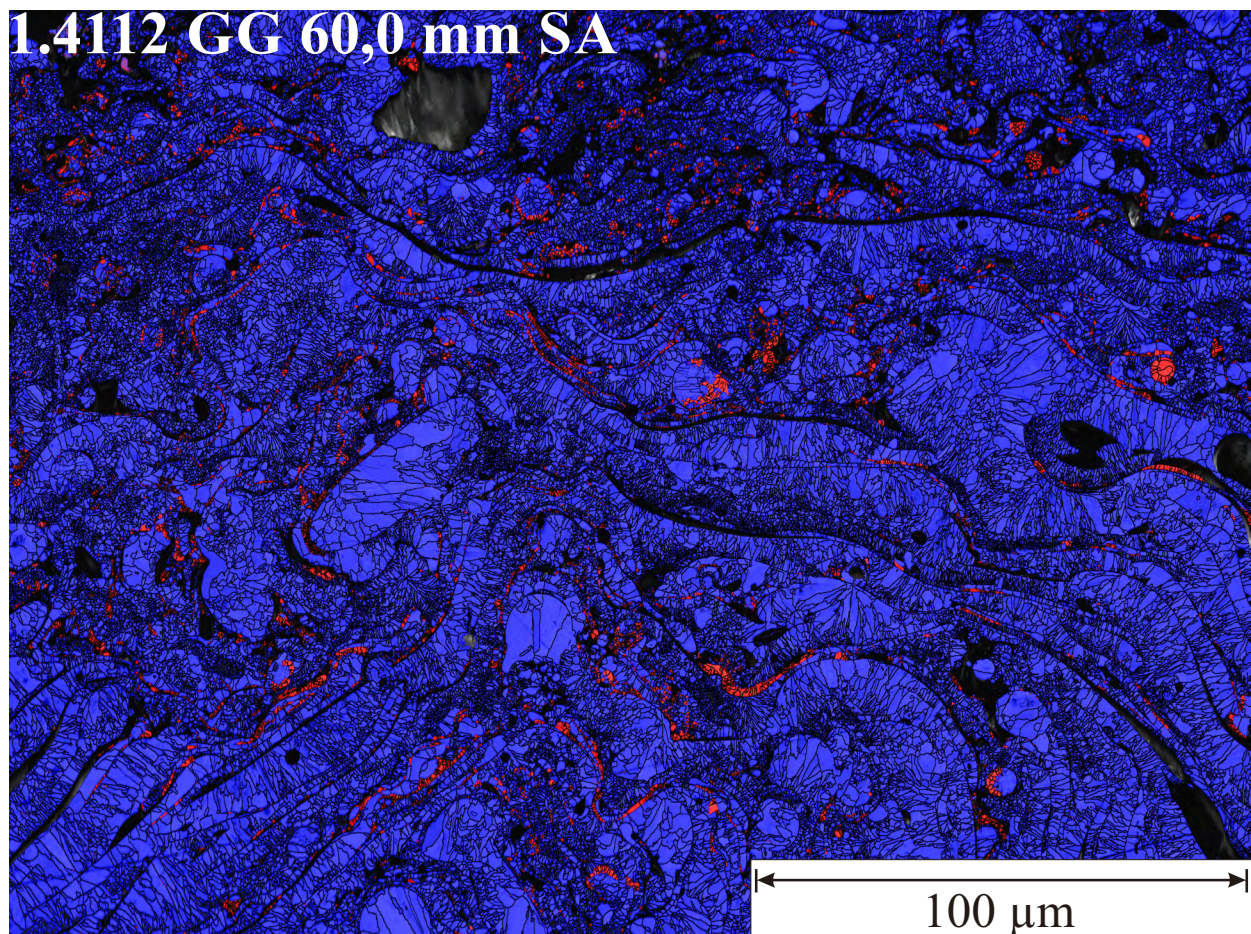
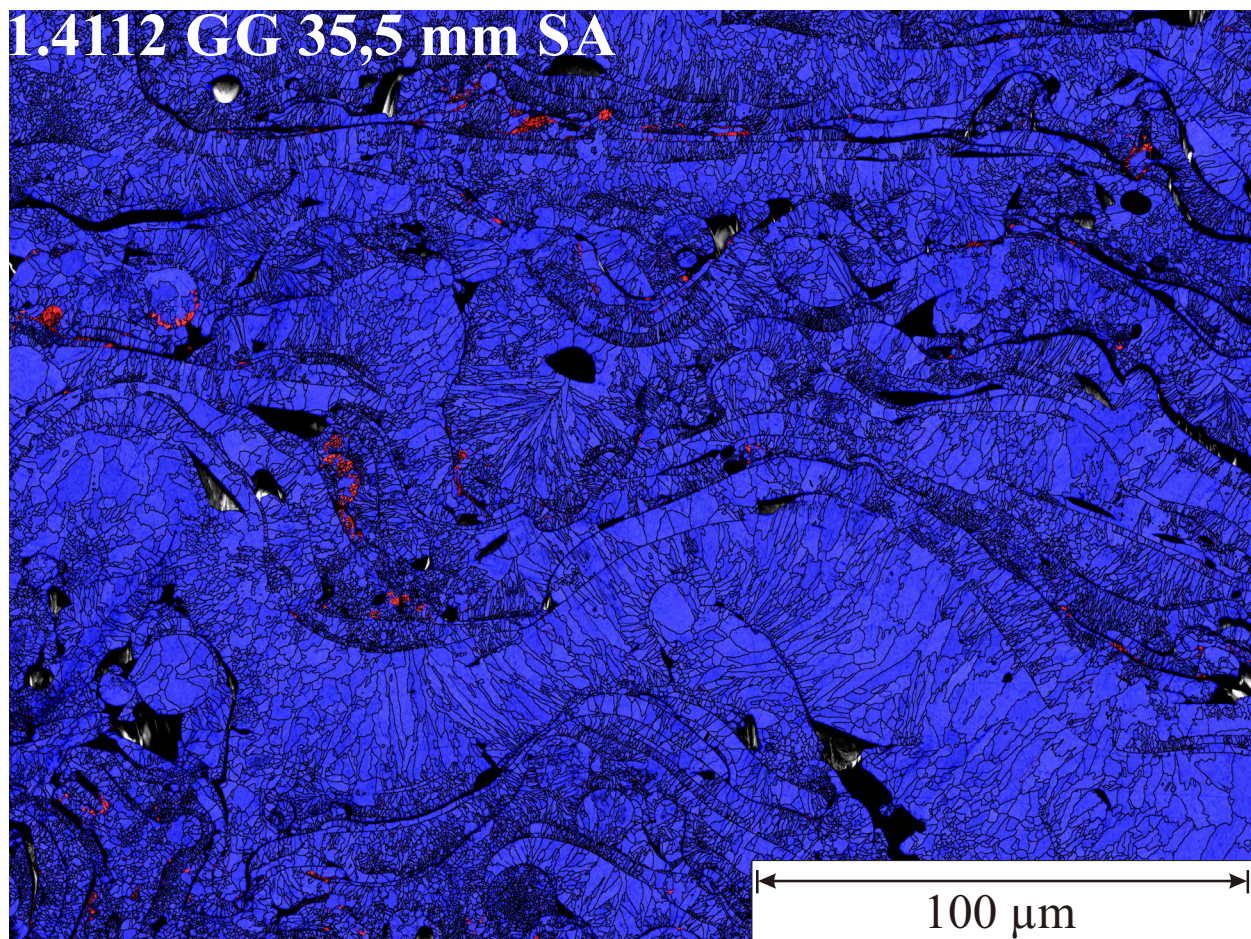


Abbildung 4.17: Phasenkarten spritzrauer Beschichtungen des Werkstoffs 1.4112 (X90CrMoV18) bei unterschiedlichen Spritzabständen (SA) auf GG-Substrat. Rot=Martensit; blau=Restausenit.

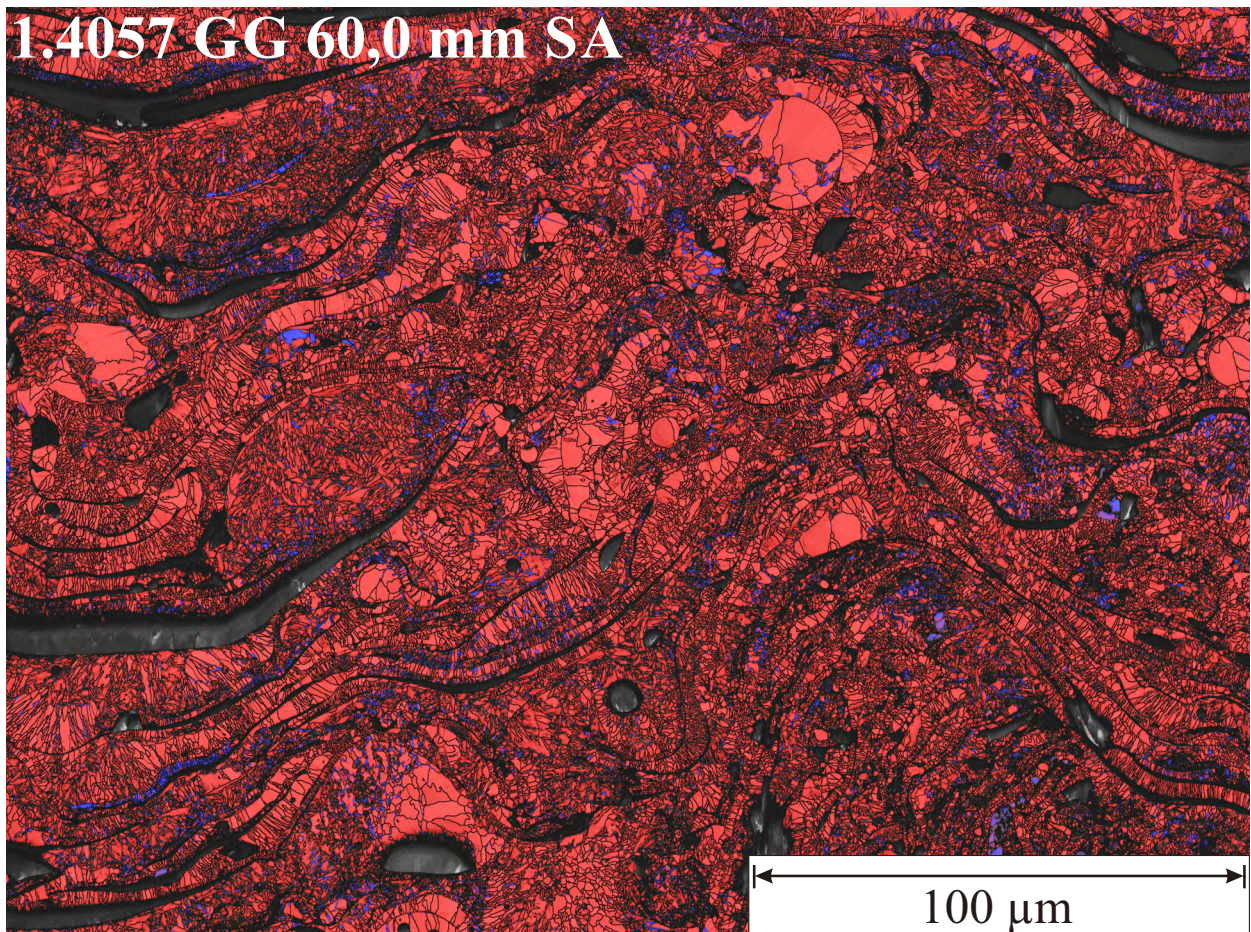
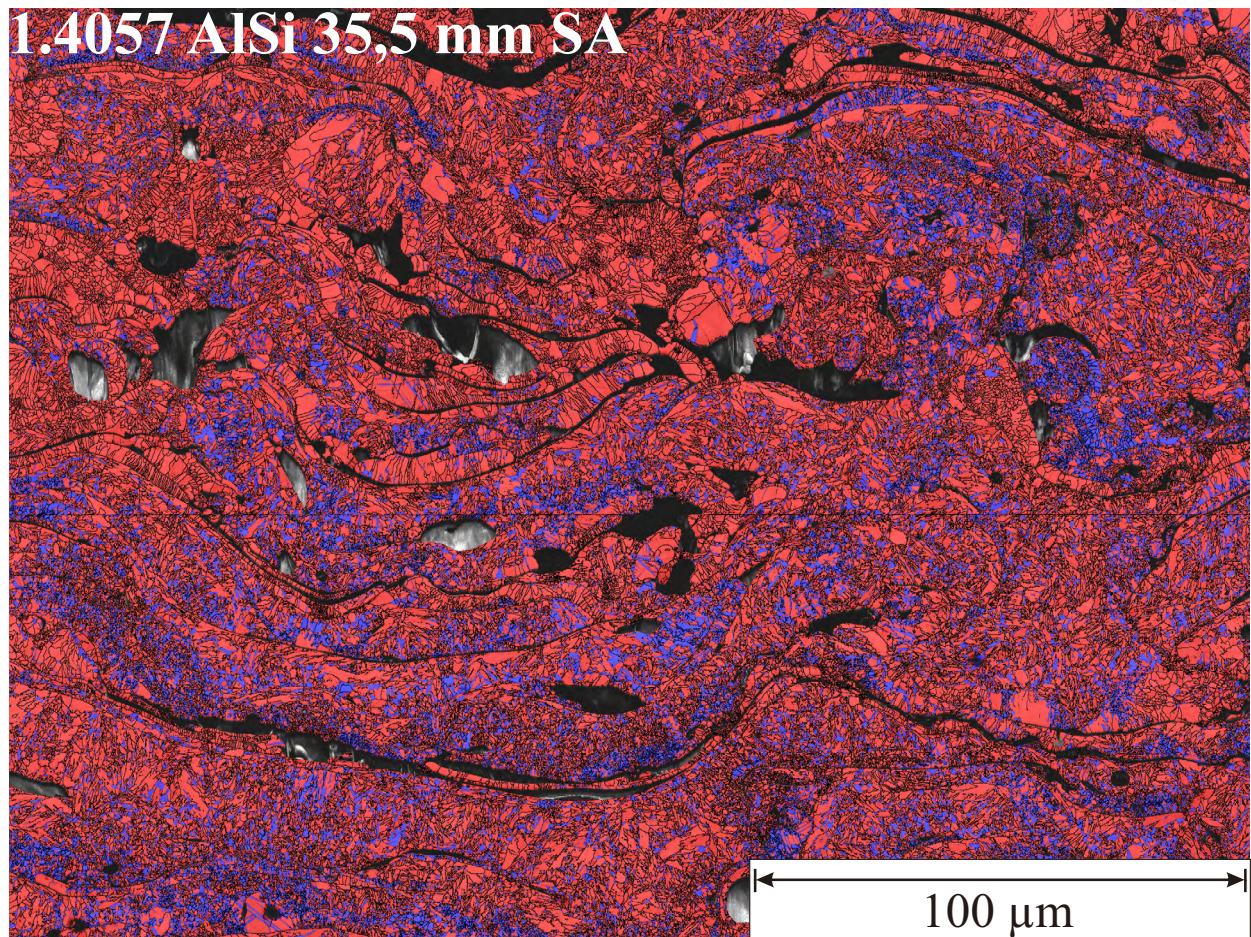


Abbildung 4.18: Phasenkarten bei unterschiedlichen Spritzabständen (SA) auf AlSi- und GG-Substrat spritzrauer Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4057 (X17CrNi16-2). Rot=Martensit; blau=Restaustenit.

Phasenverteilung und Korngröße auf Aluminium-Silizium- und Graugusssubstrat - alternative Werkstoffauswahl

Die Gehalte an Ferrit (F) bzw. Martensit (MA) und Austenit (A) der untersuchten LDS-Beschichtungen mit der alternativen Werkstoffauswahl: Duplex-Stahl, austenitischer nichtrostender Stahl, ferritischer nichtrostender Stahl und Maraging-Stahl auf Aluminium-Silizium- und Graugusssubstrat zeigt Tabelle 4.8. Die Beschichtung mit dem Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) erstarrt bei allen Substratarten und Spritzabständen primär ferritisch mit Anteilen von Austenit um bzw. unter einem Prozent. Eine REM-Aufnahme (Forward-Scatter-Detektor am Phosphorschirm) mit Orientierungskontrast und Phasenkarte einer spritzrauen Beschichtung des Werkstoffs 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) auf AlSi-Substrat bei 35,5 mm Spritzabstand zeigt Abbildung 4.19, analog dazu auf GG-Substrat bei unterschiedlichen Spritzabständen Abbildung 4.20. Der austenitische Stahl 1.4316 (X1CrNi19-9, Abbildung 4.21) erstarrt auf AlSi-Substrat und GG-Substrat (60,0 mm Spritzabstand) überwiegend austenitisch mit 12 bzw. 14 % Ferrit. Der ferritische nichtrostende Stahl 1.4820 (X12CrNi26-5, Abbildung 4.22) weist auf AlSi- und GG-Substrat (35,5 mm Spritzabstand) ein primär ferritisches Gefüge mit 3 bzw. 2 % Austenit auf. Der Maraging-Stahl 1.6356 (X3NiCoMoTi18-12-5, Abbildung 4.23) erstarrt auf AlSi-Substrat vollständig martensitisch. Die mittleren Korndurchmesser und Kornflächen der alternativen Werkstoffauswahl sind in Tabelle 4.10 aufgeführt. Auf AlSi- und GG-Substrat bei 35,5 mm Spritzabstand zeigen sich bei allen Werkstoffen ähnliche mittlere Korngrößen, bei 60,0 mm Spritzabstand wird das Gefüge der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4462 feiner (mittlere Kornfläche Ferrit auf AlSi-Substrat: $0,44 \mu\text{m}^2$, mittlere Kornfläche Ferrit auf GG-Substrat bei 60,0 mm Spritzabstand: $0,09 \mu\text{m}^2$). Die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4316 verhält sich anders, hier bleibt die Kornfläche des Austenits konstant (mittlere Kornfläche Austenit auf AlSi-Substrat: $0,48 \mu\text{m}^2$, mittlere Kornfläche Austenit auf GG-Substrat bei 60,0 mm Spritzabstand: $0,52 \mu\text{m}^2$).

Tabelle 4.7: Anteile von Martensit (M) und Restaustenit (RA) der untersuchten LDS-Beschichtungen martensitischer Chromstähle auf Aluminium-Silizium- und Graugusssubstrat, mittels EBSD bestimmt.

Beschichtung	Kurzname	Substrat	Spritzabstand	M	RA
1.4021	X20Cr13	AlSi	35,5 mm	99 %	1 %
1.4021	X20Cr13	GG	60,0 mm	86 %	14 %
1.4034	X46Cr13	AlSi	35,5 mm	64 %	36 %
1.4034	X46Cr13	GG	35,5 mm	56 %	44 %
1.4034	X46Cr13	GG	60,0 mm	63 %	37 %
1.4122	X39CrMo17-1	AlSi	35,5 mm	38 %	62 %
1.4122	X39CrMo17-1	GG	35,5 mm	53 %	47 %
1.4122	X39CrMo17-1	GG	60,0 mm	54 %	46 %
1.4112	X90CrMoV18	AlSi	35,5 mm	0,2 %	99,8 %
1.4112	X90CrMoV18	GG	35,5 mm	0,5 %	99,5 %
1.4112	X90CrMoV18	GG	60,0 mm	2,6 %	97,4 %
1.4057	X17CrNi16-2	AlSi	35,5 mm	83 %	17 %
1.4057	X17CrNi16-2	GG	35,5 mm	97 %	3 %
1.4057	X17CrNi16-2	GG	60,0 mm	89 %	11 %

Tabelle 4.8: Anteile von Ferrit (F) bzw. Martensit (MA) und Austenit (A) der untersuchten LDS-Beschichtungen mit der alternativen Werkstoffauswahl: Duplex-Stahl, Austenitischer nichtrostender Stahl, ferritischer nichtrostender Stahl und Maraging-Stahl auf Aluminium-Silizium- und Grauguss-substrat, mittels EBSD bestimmt.

Beschichtung	Kurzname	Substrat	Spritzabstand	F/M	A
1.4462	X2CrNiMoN22-5-3	AlSi	35,5 mm	99,7 %	0,3 %
1.4462	X2CrNiMoN22-5-3	GG	35,5 mm	98,9 %	1,1 %
1.4462	X2CrNiMoN22-5-3	GG	60,0 mm	99,9 %	0,1 %
1.4316	X1CrNi19-9	AlSi	35,5 mm	12 %	88 %
1.4316	X1CrNi19-9	GG	60,0 mm	14 %	86 %
1.4820	X12CrNi26-5	AlSi	35,5 mm	97 %	3 %
1.4820	X12CrNi26-5	GG	35,5 mm	98 %	2 %
1.6356	X3NiCoMoTi18-12-4	AlSi	35,5 mm	100 %	0 %

Tabelle 4.9: Mittlerer Korndurchmesser und Kornfläche des Martensits (KDM M/KF M) und Restaustenits (KDM RA/KF RA) der untersuchten LDS-Beschichtungen martensitischer Chromstähle auf Aluminium-Silizium- und Graugusssubstrat bei unterschiedlichen Spritzabständen (SA), mittels EBSD bestimmt.

Beschichtung	KDM M	KF M	KDM RA	KF RA
1.4021 (X20Cr13), AlSi-Substrat, 35,5 mm SA	0,23 μm	0,14 μm^2	0,16 μm	0,03 μm^2
1.4021 (X20Cr13), GG-Substrat, 60,0 mm SA	0,22 μm	0,05 μm^2	0,19 μm	0,03 μm^2
1.4034 (X46Cr13), AlSi-Substrat, 35,5 mm SA	0,28 μm	0,13 μm^2	0,30 μm	0,10 μm^2
1.4034 (X46Cr13), GG-Substrat, 35,5 mm SA	0,12 μm	0,04 μm^2	0,16 μm	0,08 μm^2
1.4034 (X46Cr13), GG-Substrat, 60,0 mm SA	0,24 μm	0,06 μm^2	0,26 μm	0,09 μm^2
1.4122 (X39CrMo17-1), AlSi-Substrat, 35,5 mm SA	0,22 μm	0,18 μm^2	0,36 μm	0,52 μm^2
1.4122 (X39CrMo17-1), GG-Substrat, 35,5 mm SA	0,12 μm	0,05 μm^2	0,16 μm	0,12 μm^2
1.4122 (X39CrMo17-1), GG-Substrat, 60,0 mm SA	0,14 μm	0,04 μm^2	0,15 μm	0,08 μm^2
1.4112 (X90CrMoV18), AlSi-Substrat, 35,5 mm SA	0,10 μm	0,01 μm^2	0,29 μm	0,35 μm^2
1.4112 (X90CrMoV18), GG-Substrat, 35,5 mm SA	0,10 μm	0,01 μm^2	0,42 μm	0,47 μm^2
1.4112 (X90CrMoV18), GG-Substrat, 60,0 mm SA	0,14 μm	0,03 μm^2	0,30 μm	0,22 μm^2
1.4057 (X17CrNi16-2), AlSi-Substrat, 35,5 mm SA	0,19 μm	0,07 μm^2	0,19 μm	0,19 μm^2
1.4057 (X17CrNi16-2), GG-Substrat, 35,5 mm SA	0,27 μm	0,12 μm^2	0,27 μm	0,10 μm^2
1.4057 (X17CrNi16-2), GG-Substrat, 60,0 mm SA	0,21 μm	0,09 μm^2	0,19 μm	0,06 μm^2

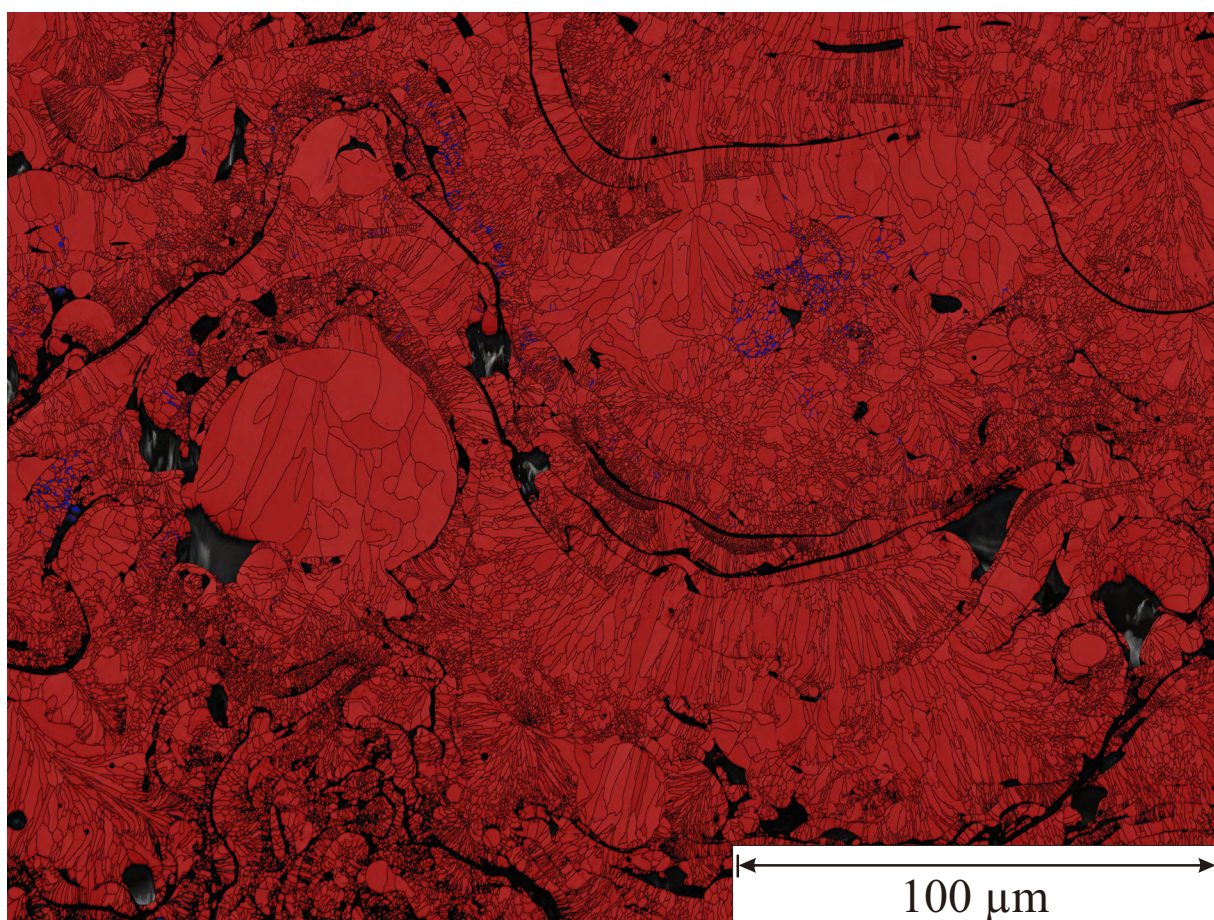
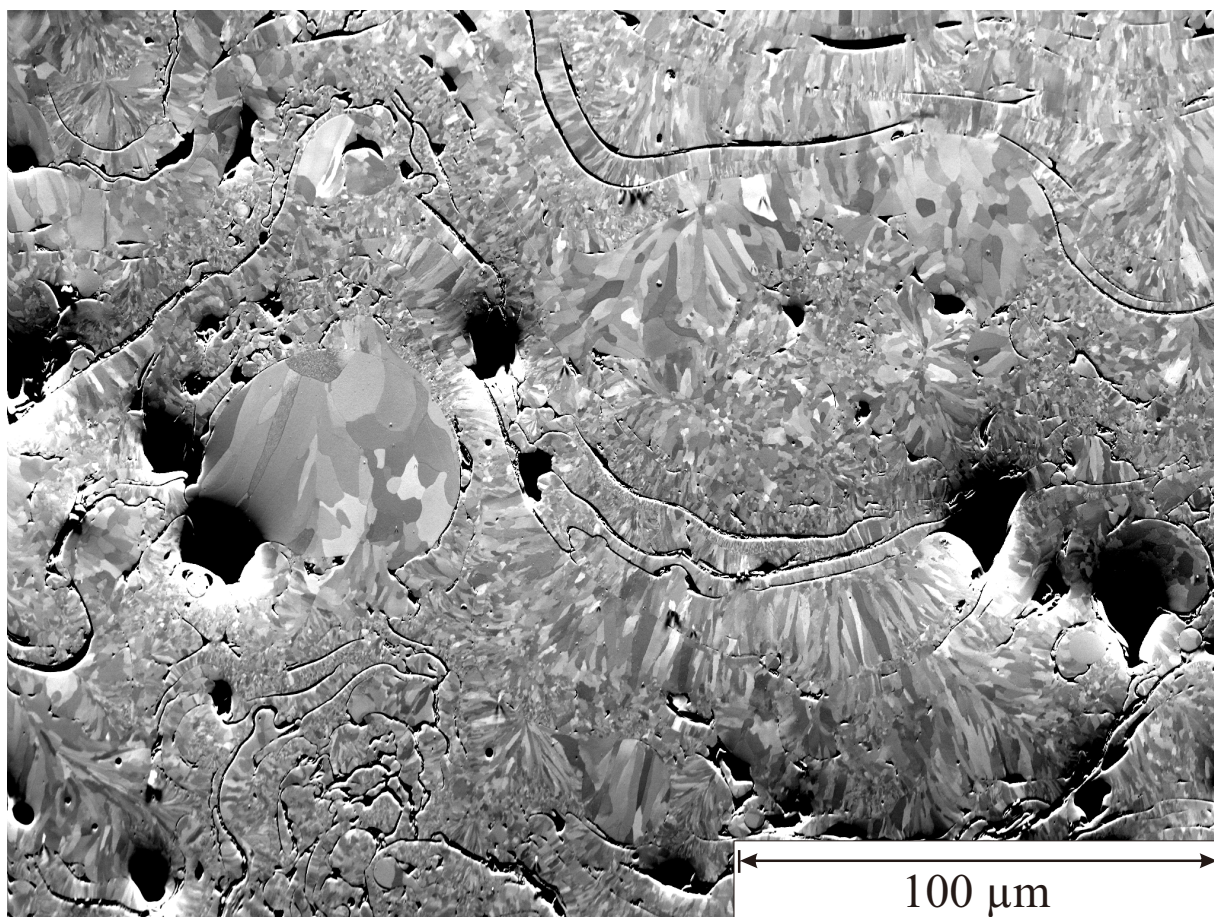


Abbildung 4.19: REM-Aufnahme (Forward-Scatter-Detektor am Phosphorschirm) mit Orientierungskontrast und Phasenkarte einer spritzrauen Beschichtung des Werkstoffs 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) auf AlSi-Substrat bei 35,5 mm Spritzabstand. Rot=Ferrit, blau=Austenit.

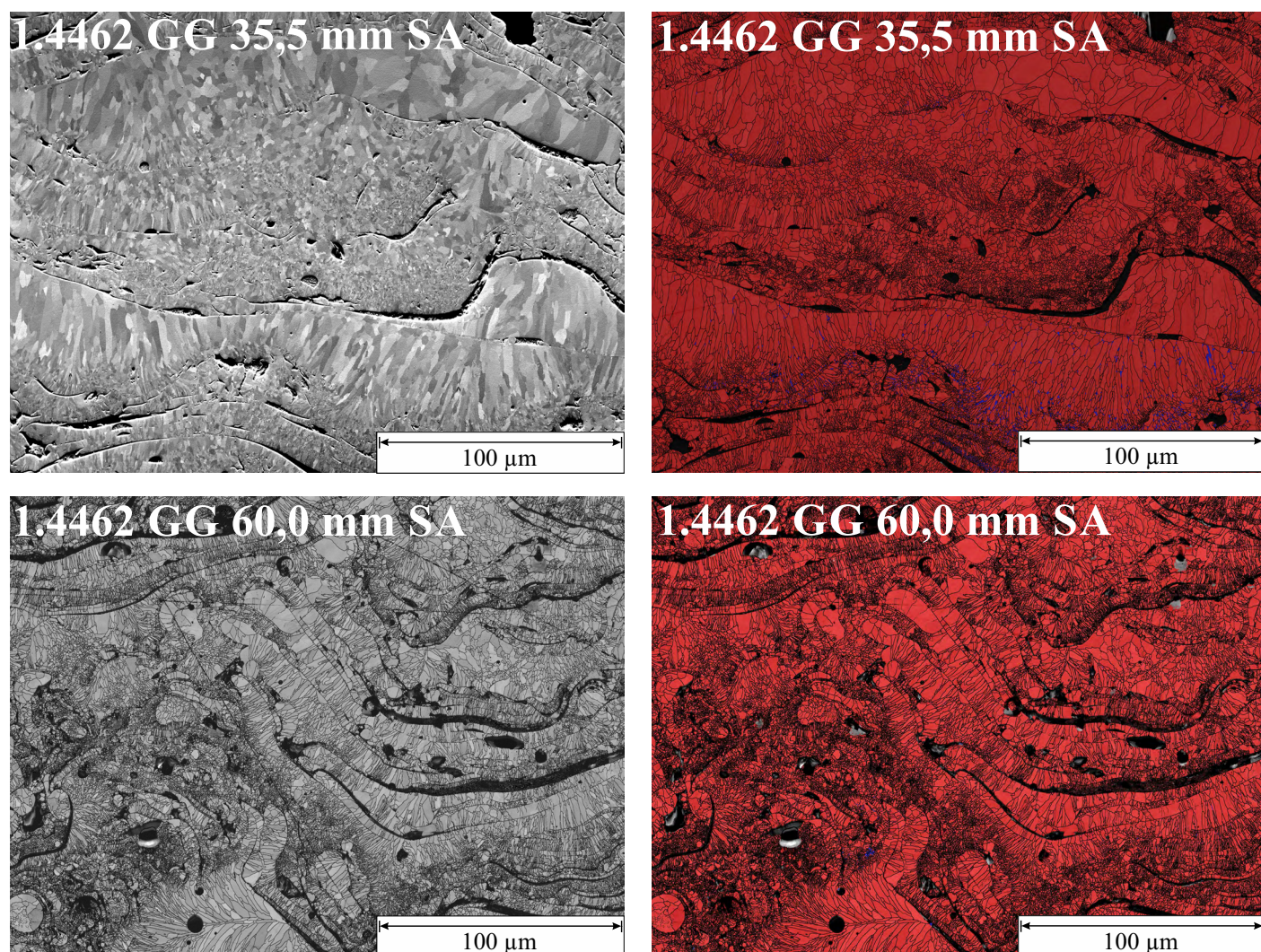


Abbildung 4.20: REM-Aufnahme (Forward-Scatter-Detektor am Phosphorschirm) mit Orientierungskontrast und Phasenkarten spritzrauer Beschichtungen des Werkstoffs 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) auf GG-Substrat bei unterschiedlichen Spritzabständen (SA). Im Falle der Beschichtung auf GG-Substrat mit 60 mm Spritzabstand ist neben der Phasenkarte die Karte des Bandkontrasts dargestellt. Rot=Ferrit, blau=Austenit.

Tabelle 4.10: Mittlerer Korndurchmesser und Kornfläche des Martensits (KDM M/KF M) und Restaustenits (KDM RA/KF RA) der untersuchten LDS-Beschichtungen mit der alternativen Werkstoffauswahl: Duplex-Stahl, austenitischer nichtrostender Stahl, ferritischer nichtrostender Stahl und Maraging-Stahl auf Aluminium-Silizium- und Graugusssubstrat bei unterschiedlichen Spritzabständen (SA), mittels EBSD bestimmt.

Beschichtung	KDM M	KF M	KDM RA	KF RA
1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3), AlSi-Substrat, 35,5 mm SA	0,39 µm	0,44 µm ²	0,21 µm	0,06 µm ²
1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3), GG-Substrat, 35,5 mm SA	0,38 µm	0,47 µm ²	0,19 µm	0,05 µm ²
1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3), GG-Substrat, 60,0 mm SA	0,18 µm	0,09 µm ²	0,11 µm	0,01 µm ²
1.4316 (X1CrNi19-9), AlSi-Substrat, 35,5 mm SA	0,12 µm	0,04 µm ²	0,31 µm	0,48 µm ²
1.4316 (X1CrNi19-9), GG-Substrat, 60,0 mm SA	0,23 µm	0,10 µm ²	0,34 µm	0,52 µm ²
1.4820 (X12CrNi26-5), AlSi-Substrat, 35,5 mm SA	0,19 µm	0,18 µm ²	0,13 µm	0,03 µm ²
1.4820 (X12CrNi26-5), GG-Substrat, 35,5 mm SA	0,17 µm	0,11 µm ²	0,13 µm	0,04 µm ²
1.6356 (X3NiCoMoTi18-12-4), AlSi-Substrat, 35,5 mm SA	0,17 µm	0,06 µm ²	–	–

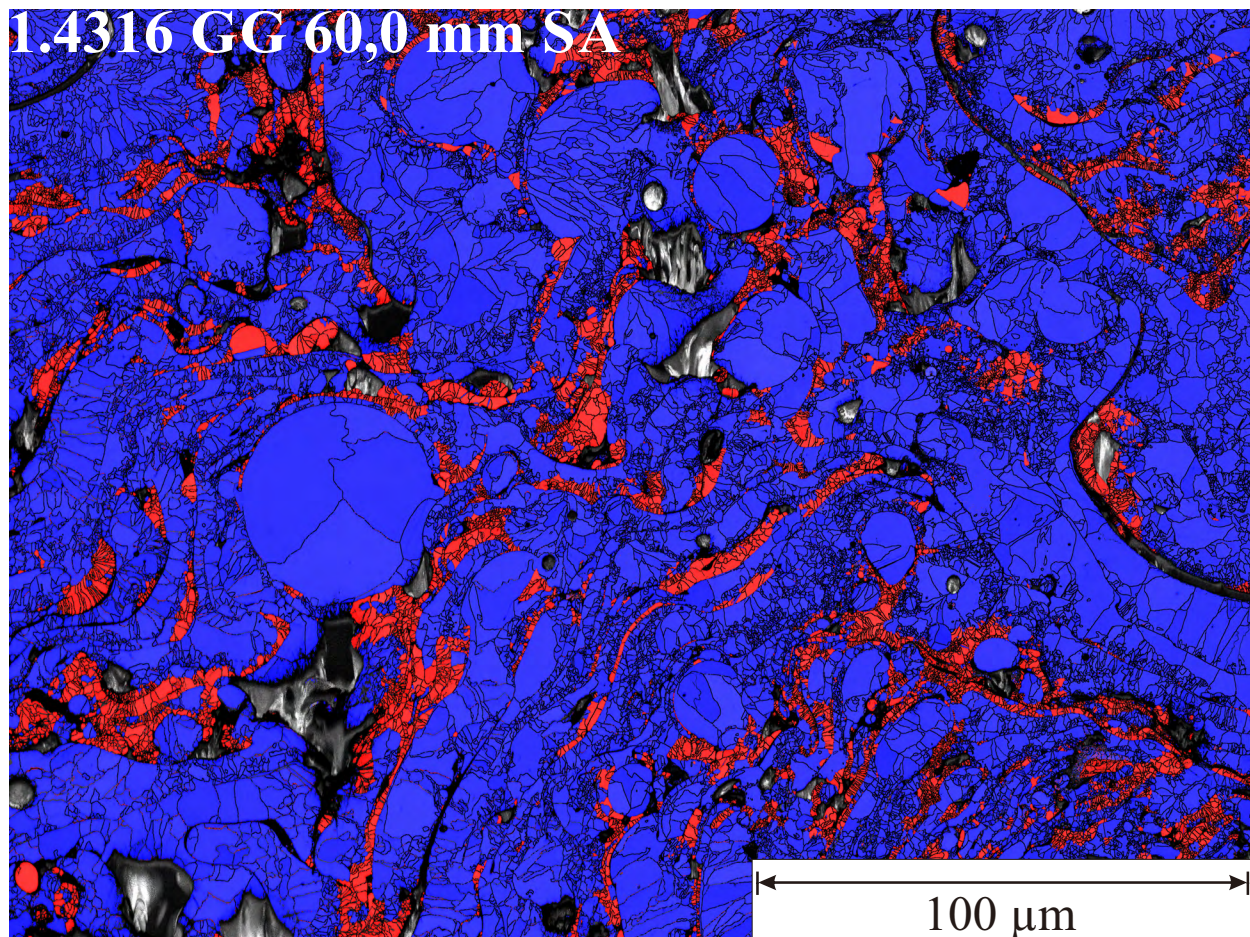
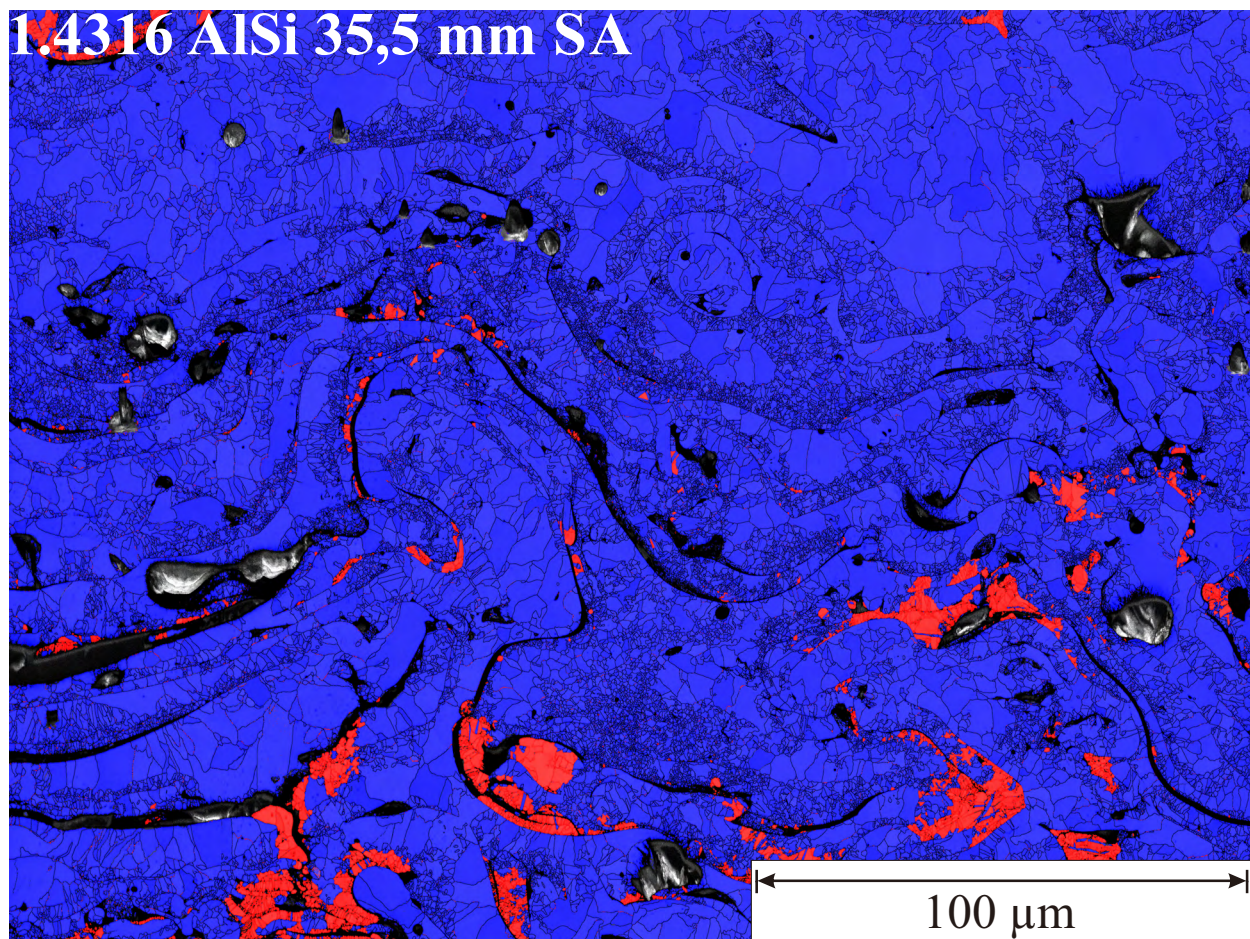


Abbildung 4.21: Phasenkarten bei unterschiedlichen Spritzabständen (SA) und Substraten spritzrauer Beschichtungen des Werkstoffs 1.4316 (X1CrNi19-9). Rot=Ferrit, blau=Austenit.

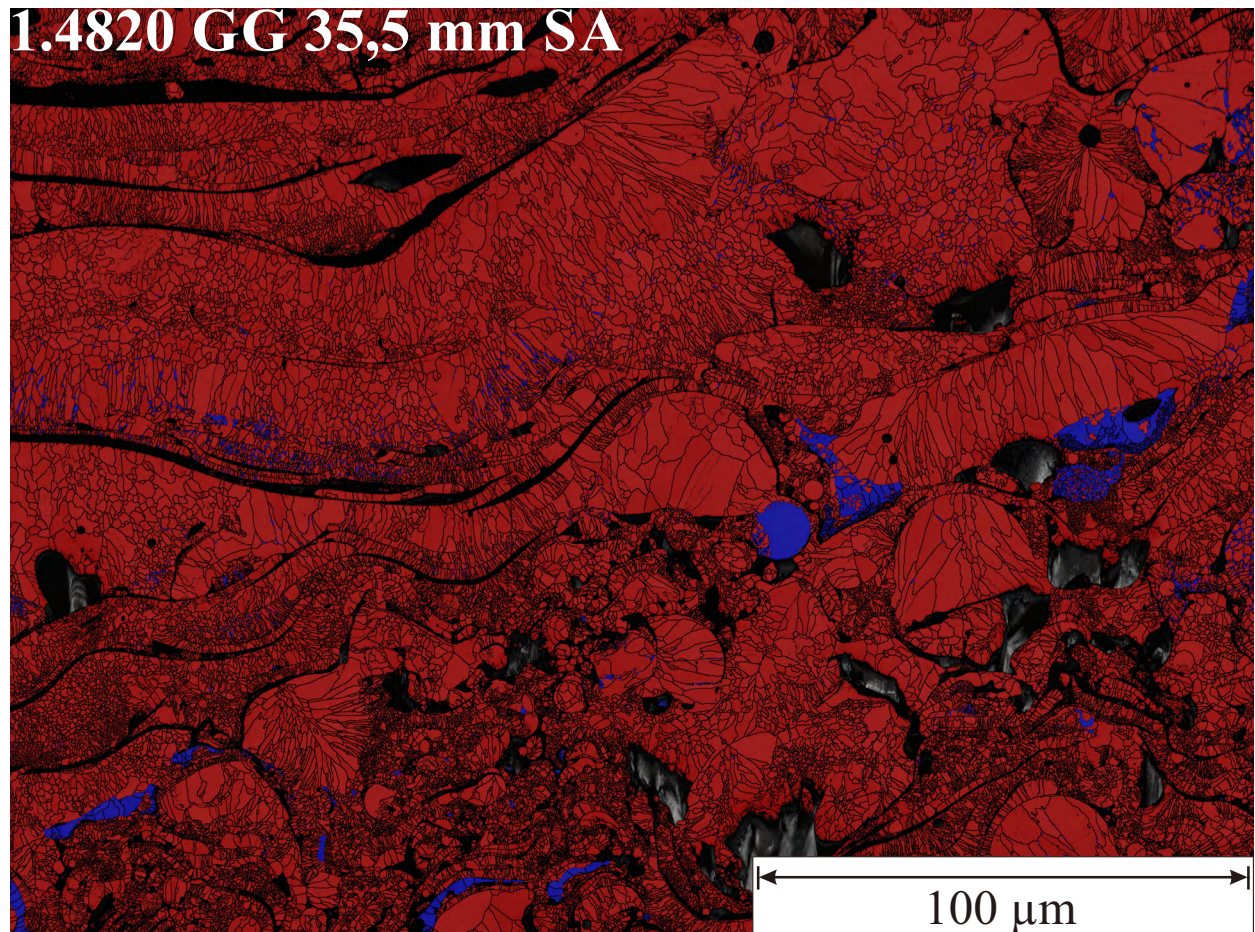
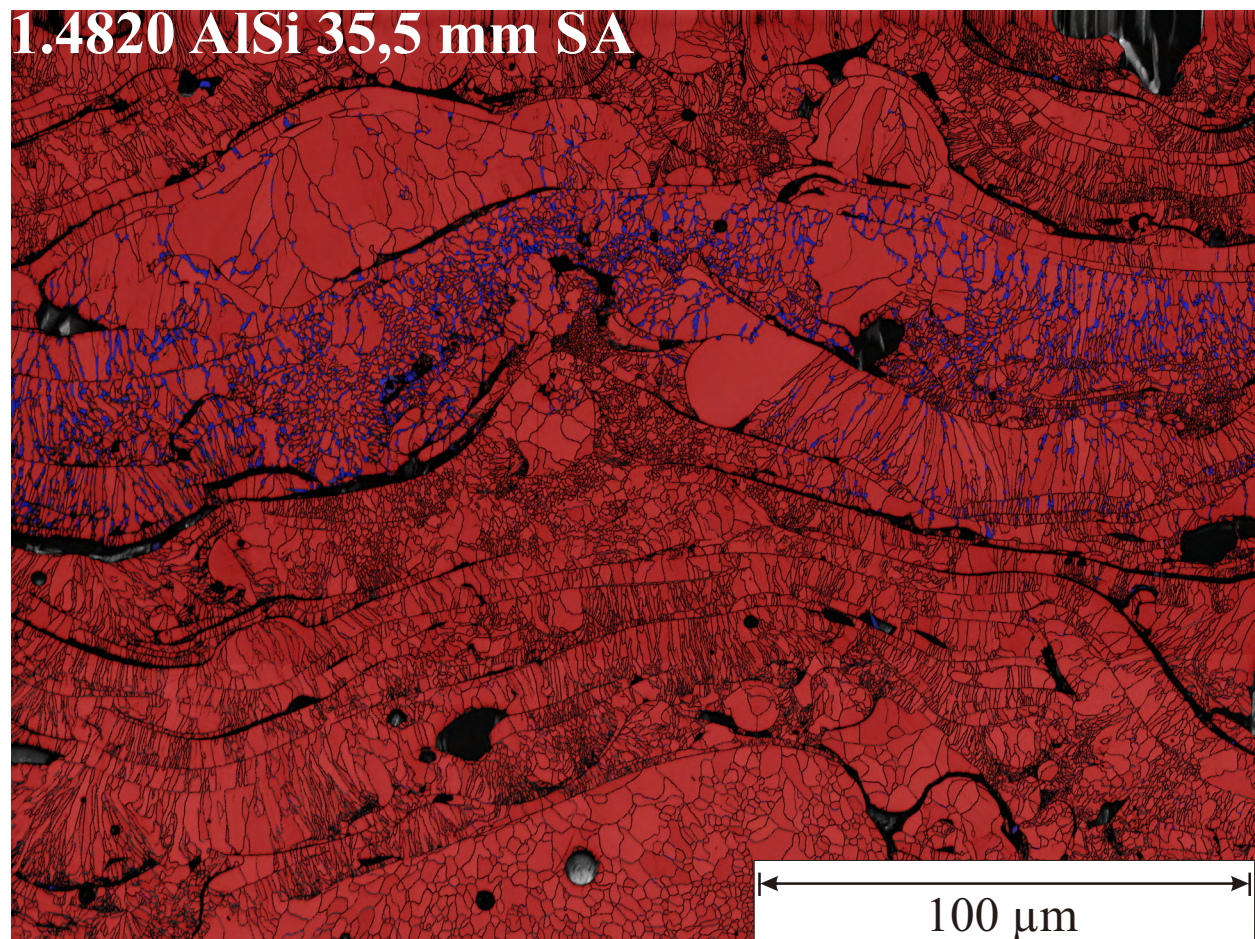


Abbildung 4.22: Phasenkarten bei unterschiedlichen Spritzabständen (SA) und Substraten spritzrauer Beschichtungen des Werkstoffs 1.4820 (X12CrNi26-5). Rot=Ferrit, blau=Austenit.

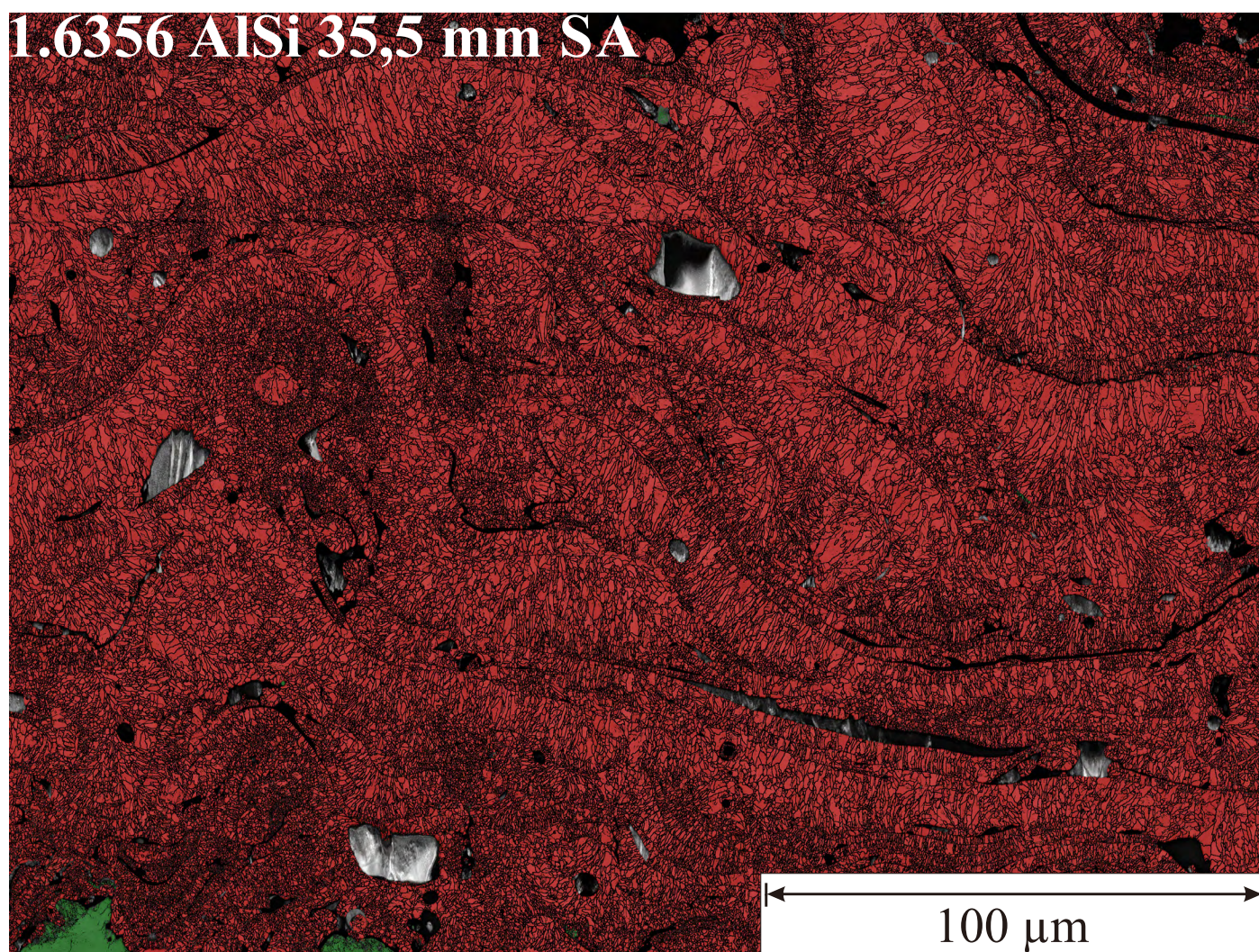


Abbildung 4.23: Phasenkarte einer spritzrauen Beschichtung des Werkstoffs 1.6356 (X3NiCoMoTi18-12-4) auf Aluminium-Silizium-Substrat bei 35,5 mm Spritzabstand. Rot=Martensit, grün=AlSi-Substrat.

Untersuchung der Randzone der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1)

In Abbildung 4.24 sind REM-Aufnahmen der Randzone der LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung B im Electron-Channeling-Kontrast dargestellt. Erkennbar ist ein extrem feinkristallines Gefüge im Bereich direkt unterhalb der Oberfläche. Eine EBSD-Messung der Randzone der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A zeigt Abbildung 4.25. Die Scherung des Gefüges und die zunehmende Feinkörnigkeit zur Oberfläche hin werden in der Darstellung des Bandkontrasts (Abb. links) deutlich. Im oberen Bildbereich konnte mittels EBSD kein auswertbares Signal mehr gewonnen werden. In der Phasenkarte im rechten Bildteil ist der Martensit rot und der Restaustenit blau eingefärbt. Es ist kein Restaustenit im Randbereich nachweisbar, erste Austenitkörner befinden sich in rund 4 bis 5 μm Tiefe.

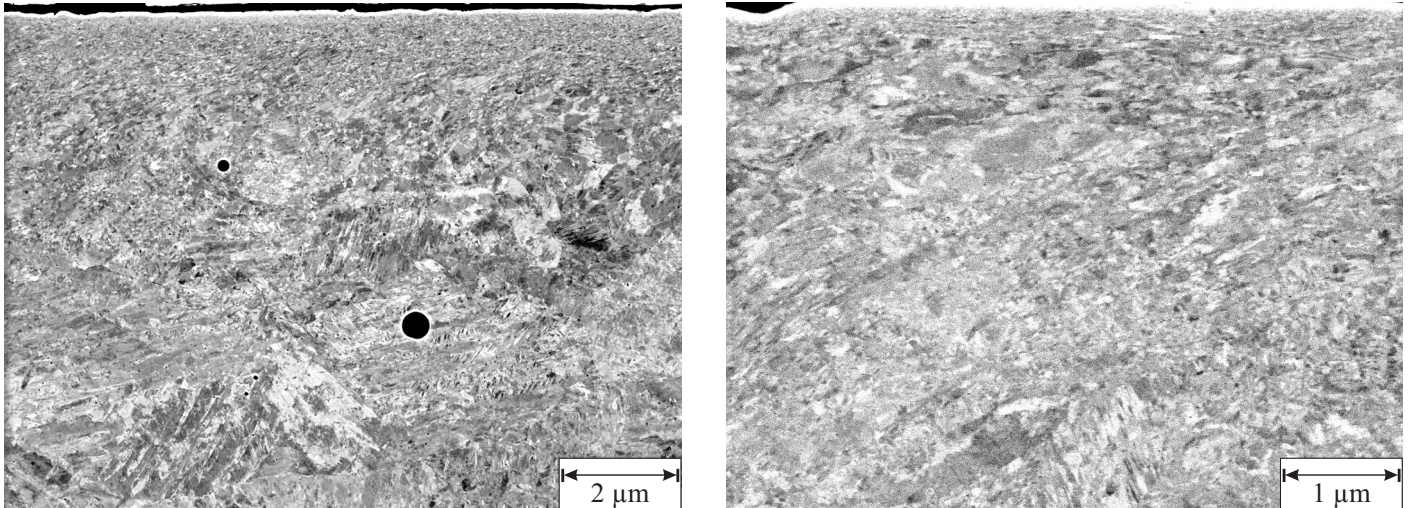


Abbildung 4.24: Randzone der LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung B im Electron-Channeling-Kontrast, BSE-Detektor im REM.

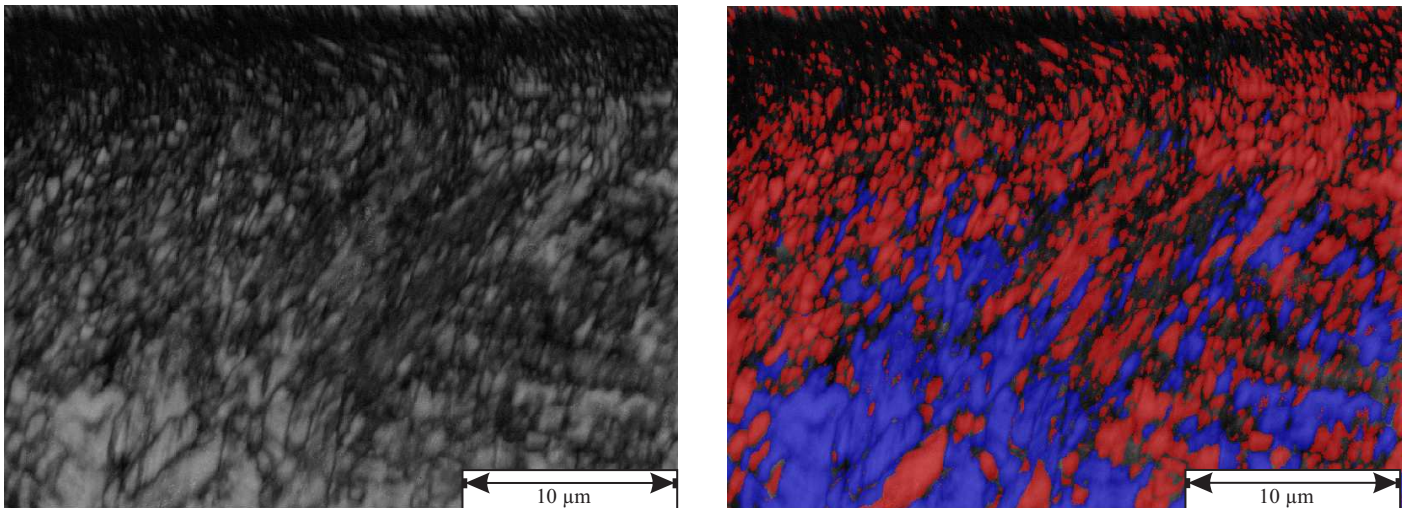


Abbildung 4.25: Darstellung des Bandkontrasts und Phasenkarte der Randzone der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A. Rot=Martensit; blau=Restaustenit.

Die Randzone einer im SRV-Tribometer bei 250 N gelaufenen LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) nach Honung A im Electron-Channeling-Kontrast zeigt Abbildung 4.26. In der Vergrößerung im rechten Bildteil sind die starke Verformung des Gefüges im Bereich unterhalb der Oberfläche und ein extrem feinkristallines Gefüge erkennbar. Einige Körner zeigen ein perlmuttartiges Muster, das auf eine Orientierungsänderung bzw. eine Texturierung hindeutet.

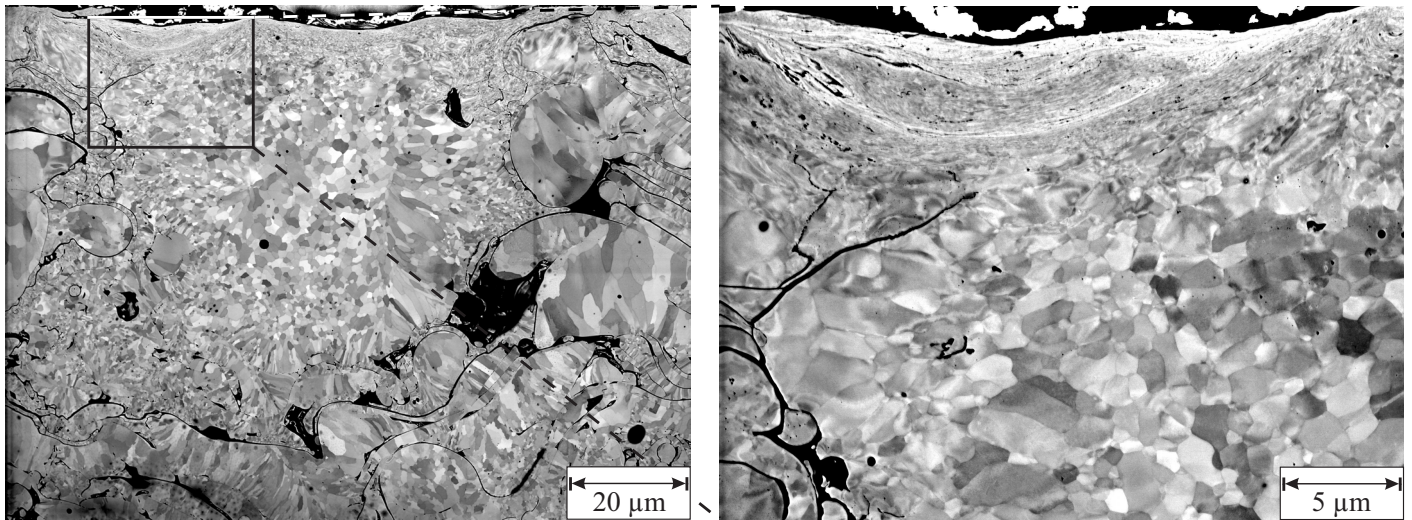


Abbildung 4.26: Randzone einer im SRV-Tribometer bei 250 N gelaufenen LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) nach Honung A im Electron-Channeling-Kontrast, BSE-Detektor im REM.

In der Abbildung 4.27 sind mehrere Darstellungen einer Beschichtung mit dem hochlegierten Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) vereint, die mittels Honverfahren A bearbeitet wurde und bei 250 N im SRV-Tribometer lief. Dies war die maximal ertragbare Last dieser Beschichtung im Versuch. Der Dehnungsgradient und das extrem feinkörnige Gefüge im oberflächennahen Bereich verdeutlichen die Darstellungen im Channeling-Kontrast (oben links) und Bandkontrast (oben rechts). Eine Texturanalyse ist aufgrund der Signalschwäche aus der stark verformten Randzone mittels EBSD nicht durchführbar. Es zeigt sich bei einigen Körnern jedoch ein Farbumschwung, was auf eine Texturierung hindeutet. In der Darstellung des *Strain Contouring* (Abb. unten rechts) wird die Verformung mithilfe einer Missorientierungsanalyse verdeutlicht. Hier ist erkennbar, dass sich die Verformung bis in Gefügebereiche von 15 bis 25 µm Tiefe auswirkt.

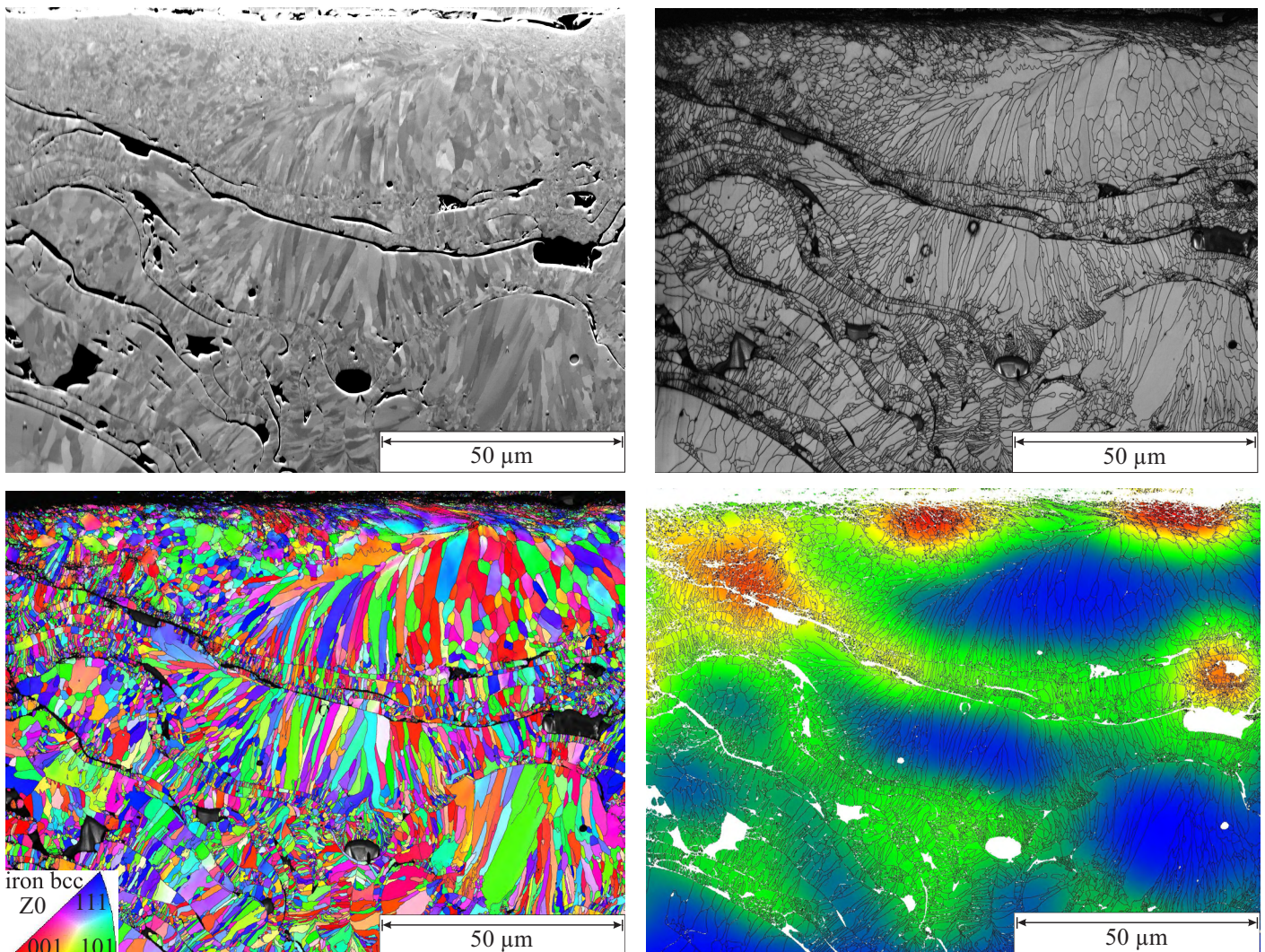


Abbildung 4.27: Oben: Darstellung des Gefüges und der Randzone der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) im REM und mittels Bandkontrast. Unten: Darstellung der Kornorientierung mittels inverser Polfigur in Z0-Richtung des Probenkoordinatensystems und *Strain Contouring*-Darstellung zur Sichtbarmachung von Bereichen höherer Missorientierung der Körner (orange/rot). Die Probe wurde mittels Honverfahren A bearbeitet und lief bei 250 N im SRV-Tribometer (maximal ertragbare Last dieser Beschichtung).

4.1.4 TEM-Untersuchungen

Abbildung 4.28 und Abbildung 4.29 zeigen die Randzonen einer ungelaufenen und im SRV-Tribometer bei 500 N gelaufenen LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A und B in STEM-Aufnahmen. Bei der mit Honung A (hohe Bearbeitungskraft) bearbeiteten Oberfläche fand partiell eine Oberflächendurchmischung bis einer Tiefe von ca. 30 nm gepaart mit einer Kornfeinung bis zu einer Tiefe von 100 – 150 nm statt. Darunter liegen ausgeprägte Scherbänder vor. Durch den SRV-Tribometertest fand eine Homogenisierung und weitere Kornfeinung bis zu einer Tiefe von 200 nm statt.

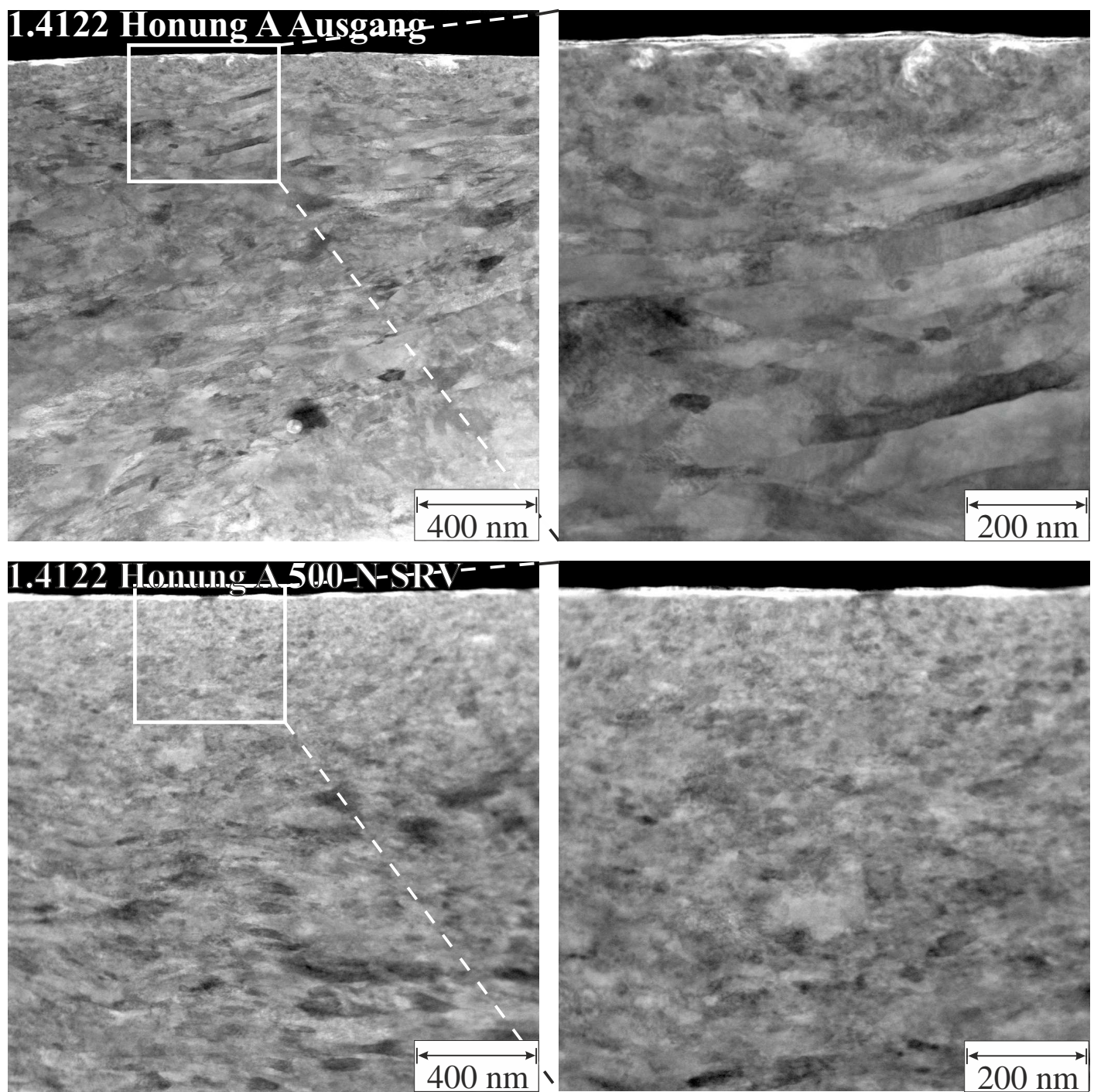


Abbildung 4.28: Randzone einer ungelaufenen (oben) und einer im SRV-Tribometer bei 500 N gelaufenen (unten) LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A (hohe Bearbeitungskraft) in einer STEM-Aufnahme.

Bei der mit Honung B (niedrige Bearbeitungskraft) bearbeiteten Oberfläche im Ausgangszustand, die in Abbildung 4.29 dargestellt ist, liegt eine homogene Oberflächenbelegung mit Kohlenstoff vor, was mittels EFTEM nachgewiesen wurde, siehe Abbildung 4.30. Unterhalb der Belegung hat eine Kornfeinung bis zu einer Tiefe von 200 nm stattgefunden. Darunter liegen keine ausgeprägten Scherbänder vor. Der SRV-Tribometertest bewirkte eine Homogenisierung des Gefüges und eine weitere Kornfeinung bis zu einer Tiefe von 300 nm. Auf der Oberfläche lassen sich nun nennenswerte Mengen von Sauerstoff und Calcium nachweisen, wie in Abbildung 4.31 erkennbar ist.

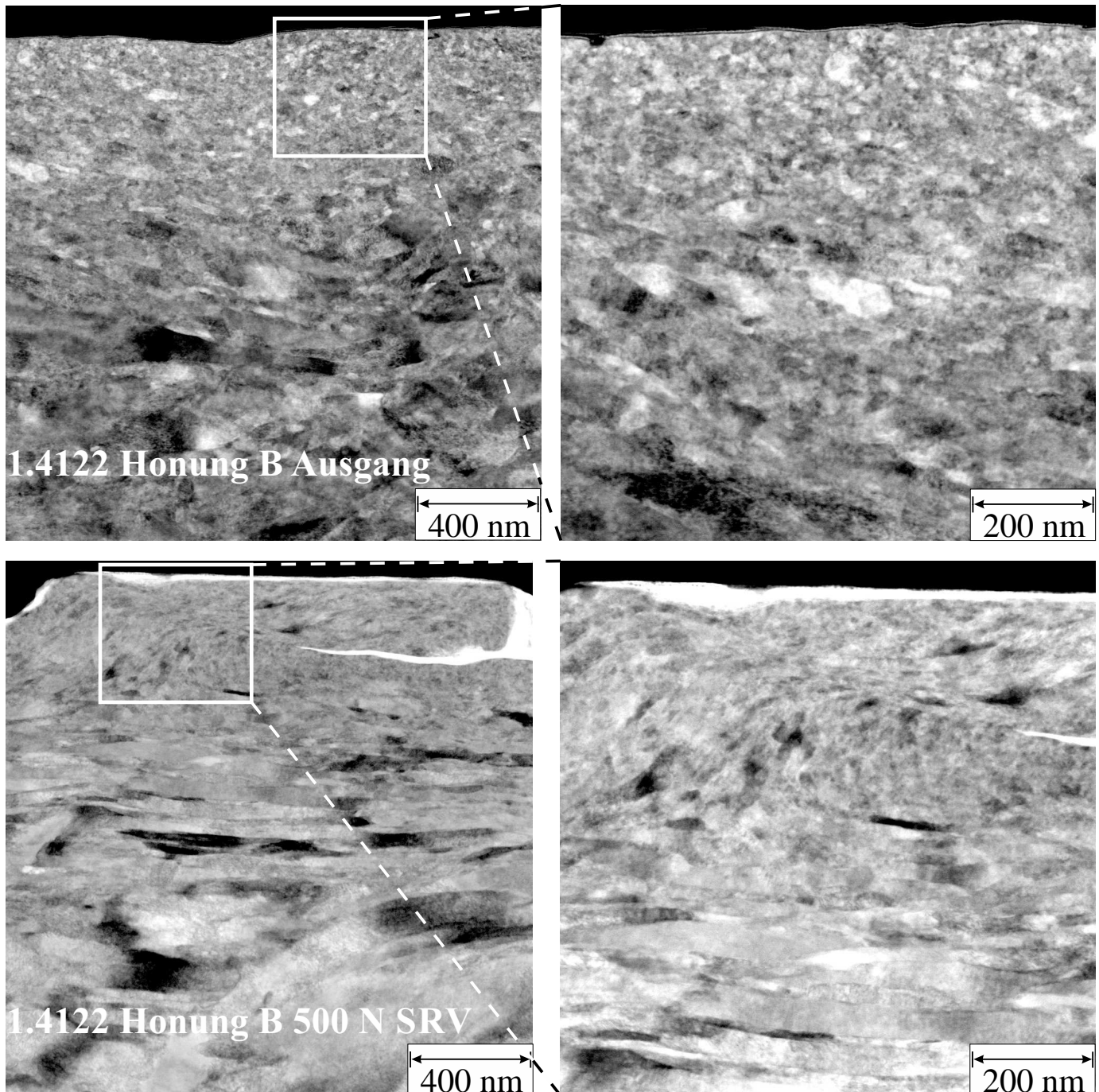


Abbildung 4.29: Randzone einer ungelaufenen (oben) und einer im SRV-Tribometer bei 500 N gelaufenen (unten) LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung B (niedrige Bearbeitungskraft) in einer STEM-Aufnahme.

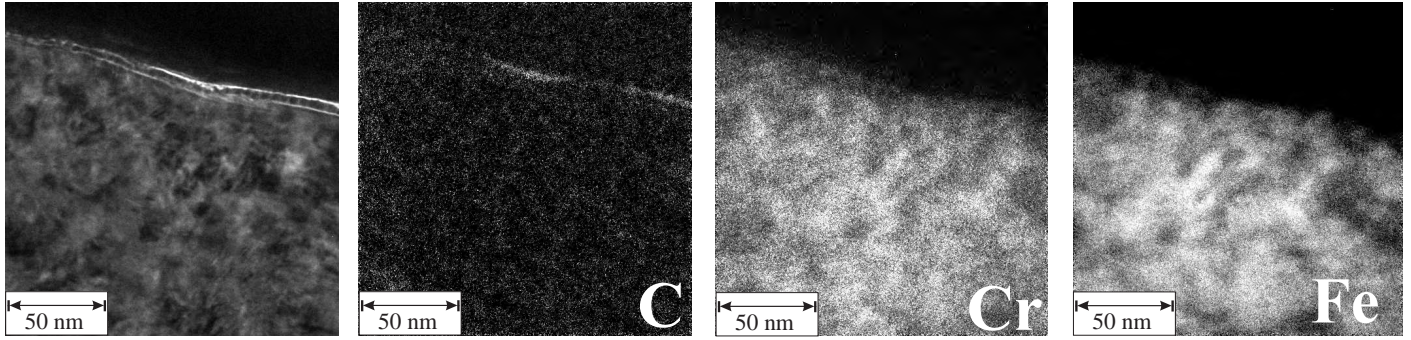


Abbildung 4.30: Verteilung von Kohlenstoff, Chrom und Eisen in der Randzone einer ungelauten LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung B (niedrige Bearbeitungskraft) in einer EFTEM-Aufnahme.

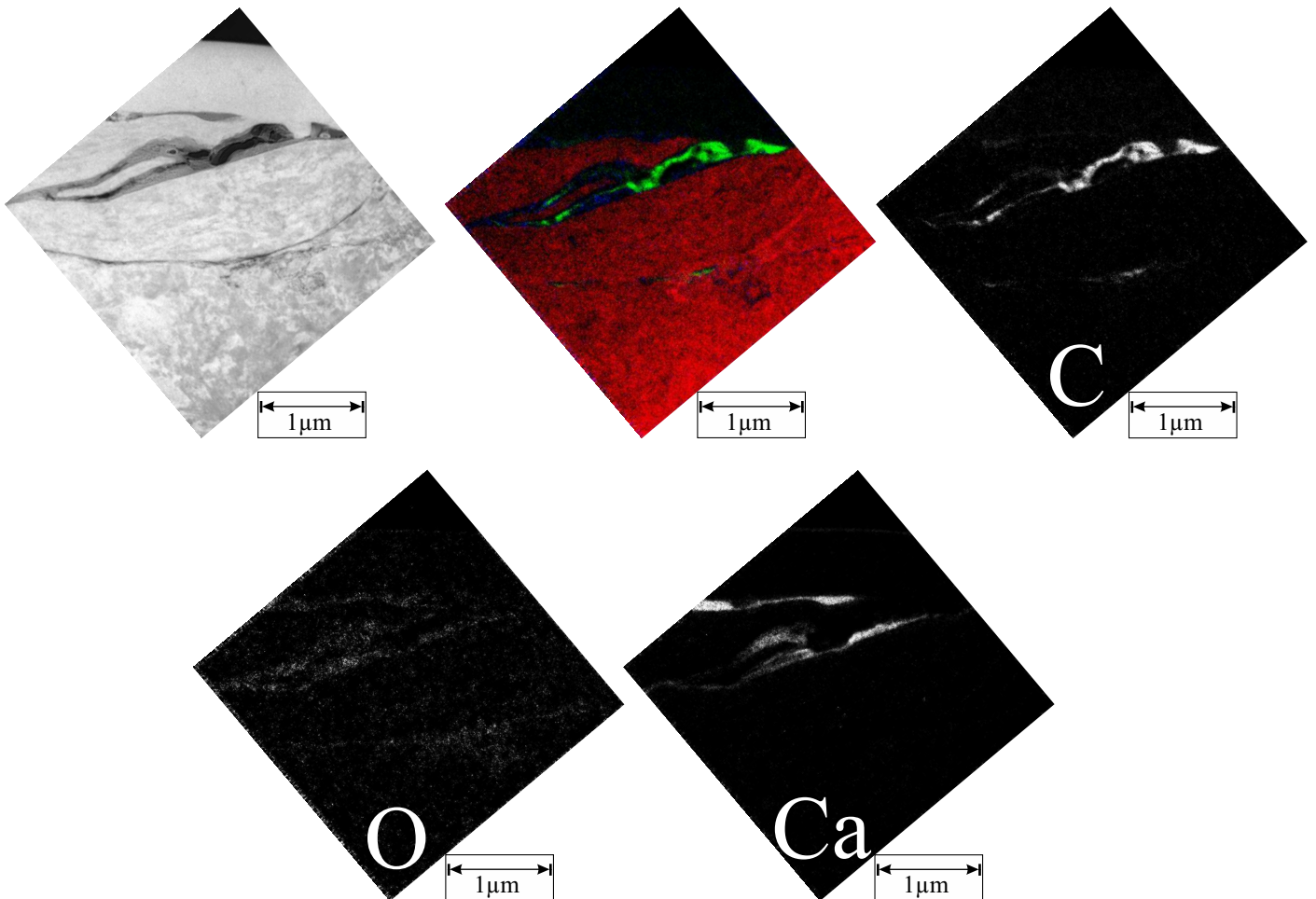


Abbildung 4.31: Randzone einer im SRV-Tribometer bei 500 N gelaufenen LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung B (niedrige Bearbeitungskraft) in einer EFTEM-Aufnahme. Die Oberfläche ist oxidiert und es sind Calcium und Kohlenstoff aus dem Schmieröl nachweisbar. In der überlagerten Darstellung ist Eisen rot, Kohlenstoff grün und Sauerstoff blau eingefärbt.

Beugungsbilder der Randzonen aus einer ungelaufenen und einer im SRV-Tribometer bei 500 N gelaufenen LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A zeigen Abbildung 4.32 und Abbildung 4.33. Alle drei Beugungsbilder in Abbildung 4.32 stammen aus dem oberflächennahen Bereich des unbelasteten Ausgangszustands. Durch den Honprozess hat sich eine fein- und polykristalline Zone von ca. 100 nm Tiefe ausgebildet. Die Debye-Scherrer-Ringe weisen auf leichte Größenunterschiede der Kristallite hin. Die d-Werte können sowohl mit kubischen Martensit, d. h. mit Kohlenstoff übersättigtem Ferrit oder, wenn durch die vorliegende Zonenachse bestimmte Reflexe ausgeblendet wurden, Martensit korrespondieren.

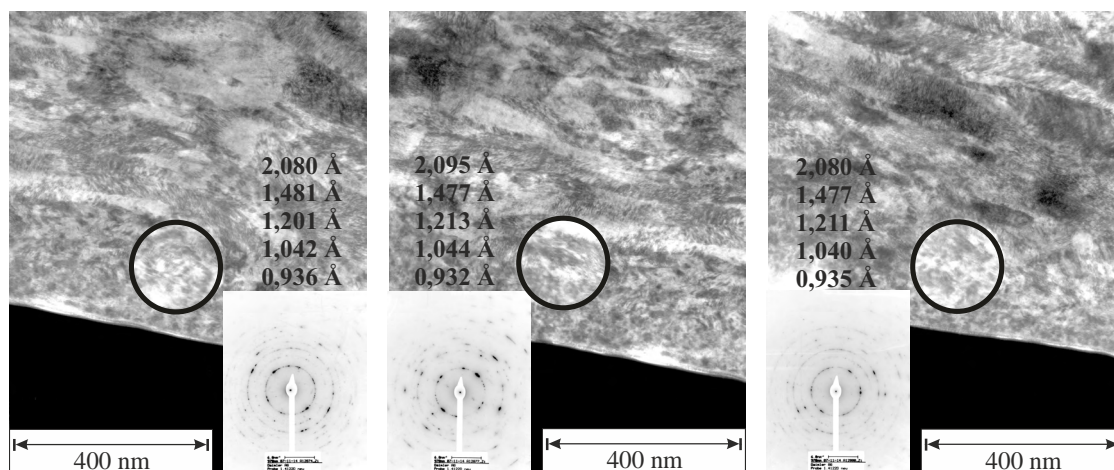


Abbildung 4.32: Randzone einer ungelaufenen LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A mit Beugungsbildern und Angabe der d-Werte. Die Bereiche, in denen die Beugungsaufnahmen gemacht wurden, sind durch Kreise markiert.

Die Beugungsbilder in Abbildung 4.33 stammen aus dem oberflächennahen Bereich der im SRV-Tribometer bei 500 N gelaufenen Probe, die zuvor mit dem Honverfahren A bearbeitet wurde. Durch den SRV-Tribometertest hat sich die feinkristalline Zone weiter verfeinert und auf ca. 200 nm homogenisiert. Die Debye-Scherrer-Ringe weisen keine Textur mehr auf. Weiterhin können die ermittelten d-Werte nicht eindeutig zugeordnet werden. Es kann sich sowohl um kubischen oder bei Ausblendung bestimmter Reflexe um tetragonal verzerrten Martensit handeln. Das rechte Beugungsbild weist eine Aufspaltung auf, die jedoch nicht dem Martensit zugeordnet werden kann.

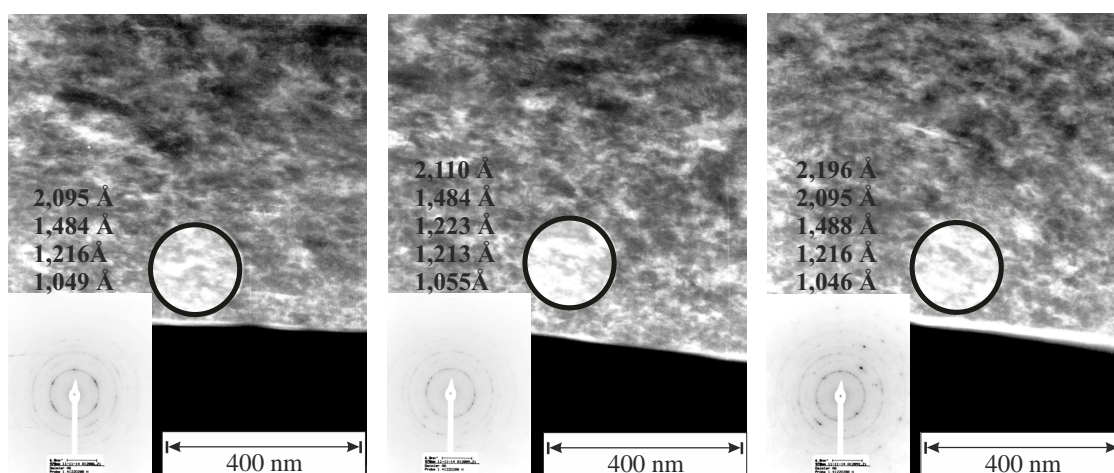


Abbildung 4.33: Randzone einer im SRV-Tribometer bei 500 N gelaufenen LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A mit Beugungsbildern und Angabe der d-Werte. Die Bereiche, in denen die Beugungsaufnahmen gemacht wurden, sind durch Kreise markiert.

Abbildung 4.34 zeigt Beugungsbilder, die aus einer Tiefe von ca. 1 μm unterhalb der Oberfläche einer ungelauten und im SRV-Tribometer bei 200 N gelaufenen LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A stammen. Die linke Aufnahme zeigt ein quasi kubisches Beugungsbild, dessen Debye-Scherrer-Ringe teilausgebildet und texturiert sind. Die c/a-Aufspaltung der d-Werte 1,191 \AA und 1,171 \AA gibt einen Hinweis auf eine tetragonale Verzerrung, also Martensit. In der rechten Aufnahme wird deutlich, dass der Energieeintrag durch den Tribometerversuch zu einem homogenen, feinkristallinen, quasi kubischen Gefüge führt. Die Debye-Scherrer-Ringe sind voll ausgebildet und es gibt keinen Hinweis auf eine tetragonale Verzerrung. Die d-Werte sind leicht verschoben, sodass von einer Aufweitung des Gitters durch Kohlenstoff ausgegangen werden kann (kubischer Martensit).

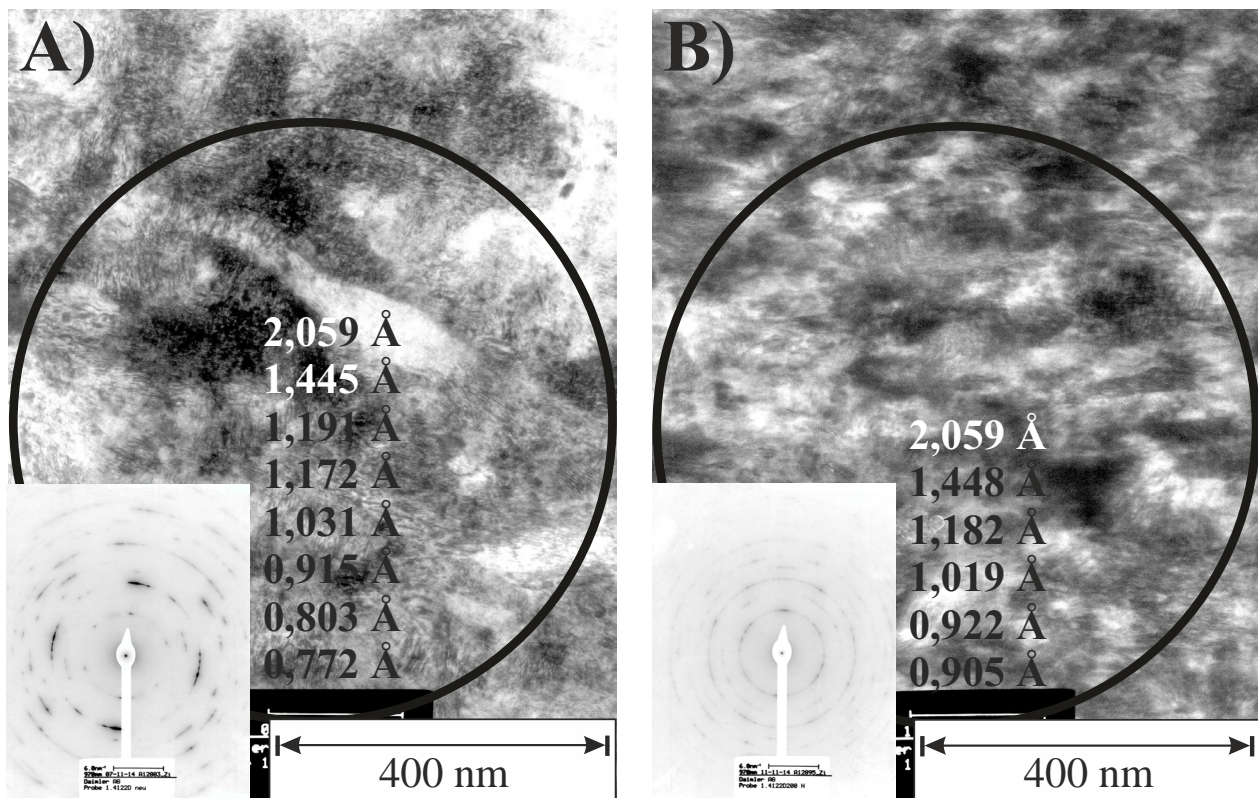


Abbildung 4.34: Bereich unterhalb der Randzone einer A) ungelauten und B) im SRV-Tribometer bei 500 N gelaufenen LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A mit Beugungsbildern und Angabe der d-Werte. Die Bereiche, in denen die Beugungsaufnahmen gemacht wurden, sind durch Kreise markiert.

Abbildung 4.35 und Abbildung 4.36 zeigen analog Beugungsbilder der Randzonen aus einer ungelauten und einer im SRV-Tribometer bei 500 N gelaufenen LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung B. Durch Honung B hat sich im Vergleich zu Honung A eine mit 200 nm deutlich tiefere fein- und polykristalline Zone unterschiedlicher Kristallitgröße ausgebildet. Die Debye-Scherrer-Ringe weisen keine Textur auf. Die d-Werte können auch hier sowohl dem kubischen Martensit oder bei Ausblendung bestimmter Reflexe Martensit zugeordnet werden. Unterhalb der Oberfläche der im Tribometerversuch gelaufenen Probe (Abbildung 4.36) hat sich eine homogene feinkristalline Zone bis ca. 300 nm Tiefe ausgebildet. Die Debye-Scherrer-Ringe weisen auch hier keine Textur auf.

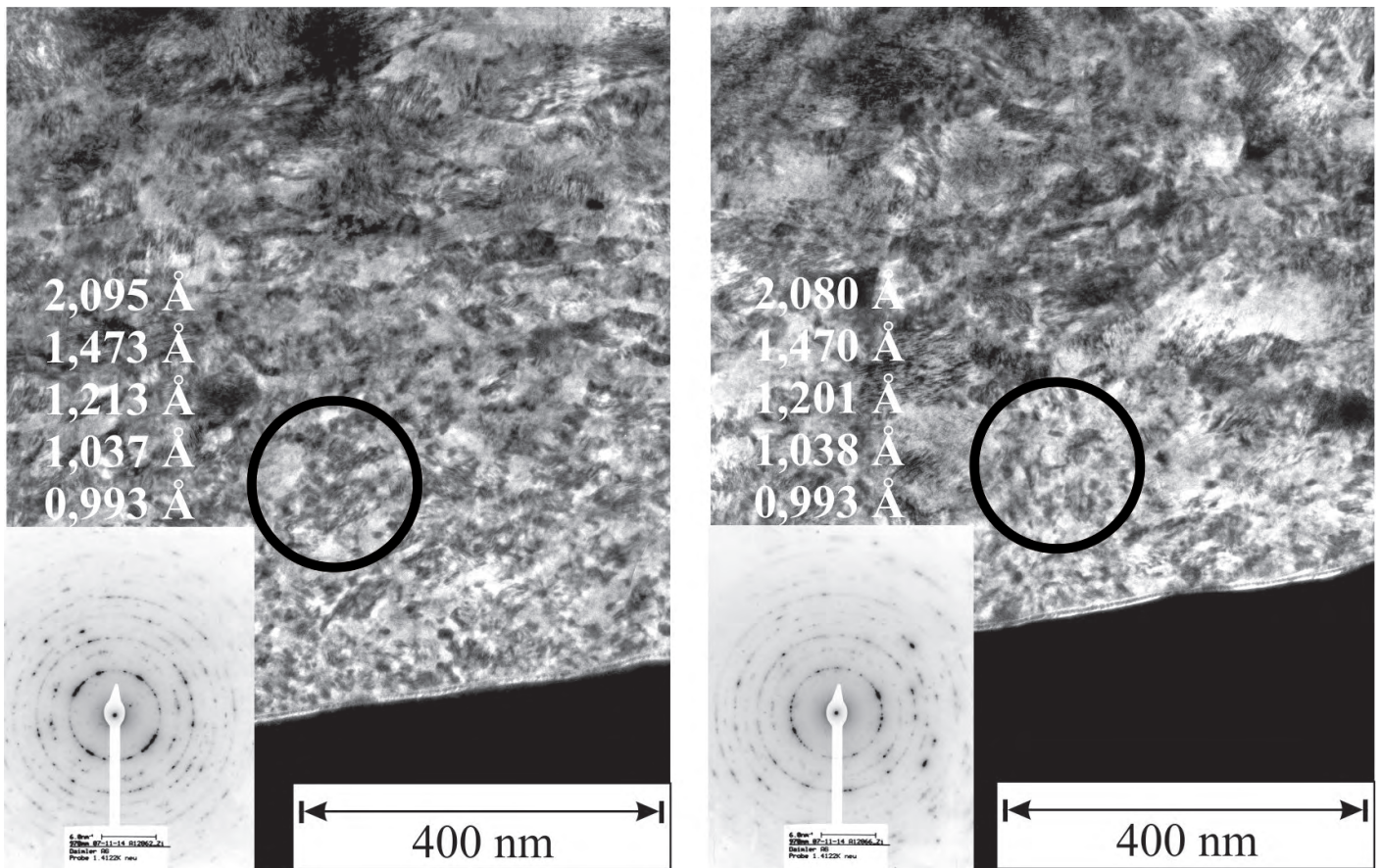


Abbildung 4.35: Randzone einer ungelaufenen LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung B mit Beugungsbildern und Angabe der d-Werte. Die Bereiche, in denen die Beugungsaufnahmen gemacht wurden, sind durch Kreise markiert.

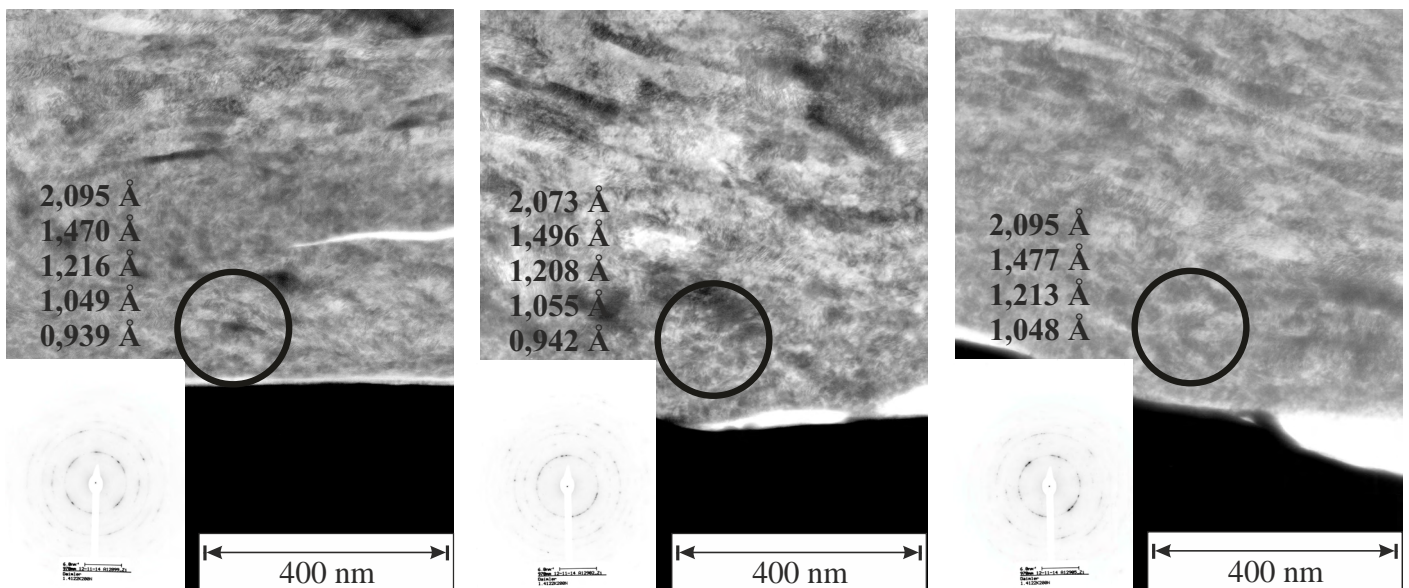


Abbildung 4.36: Randzone einer im SRV-Tribometer bei 500 N gelaufenen LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung B mit Beugungsbildern und Angabe der d-Werte. Die Bereiche, in denen die Beugungsaufnahmen gemacht wurden, sind durch Kreise markiert.

Die Beugungsbilder in Abbildung 4.37 stammen aus einer Tiefe von ca. 1 μm unterhalb der Oberfläche einer ungelauten und im SRV-Tribometer bei 500 N gelaufenen LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung B. Im unbelasteten Ausgangszustand zeigt sich ein kubisch innen-zentriertes Beugungsbild, dessen Debye-Scherrer-Ringe teilausgebildet und texturiert sind. Es handelt sich um ein mehrkristallines Beugungsbild bestehend aus kubischem Martensit mit einem geringeren Kohlenstoffgehalt als in der oberflächennahen Zone und einem feinen Austenitkorn. Im Falle der im Tribometer belasteten Probe hat eine Kornfeinung stattgefunden, es liegt jedoch noch kein polykristallines Gefüge vor.

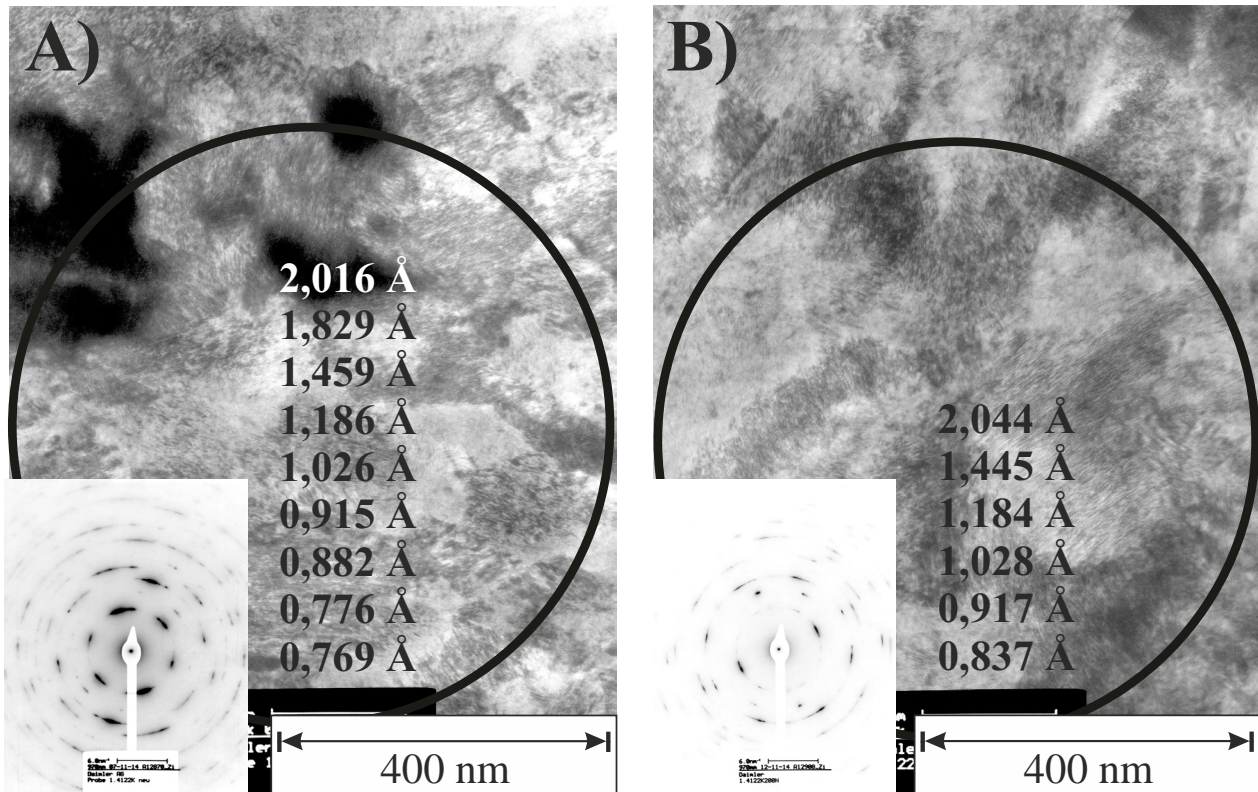


Abbildung 4.37: Bereich unterhalb der Randzone einer A) ungelauten und B) im SRV-Tribometer bei 500 N gelaufenen LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A mit Beugungsbildern und Angabe der d-Werte. Die Bereiche, in denen die Beugungsaufnahmen gemacht wurden, sind durch Kreise markiert.

4.1.5 Röntgenbeugung

Abbildung 4.38 zeigt die tiefenabhängigen Eigenspannungsverläufe im Ferrit bzw. Martensit der Randzone von im SRV-Tribometer bei 400 N gelaufenen LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A (hohe Bearbeitungskraft) und B (niedrige Bearbeitungskraft). Es wurde sowohl im ungelauten (nur gehont) als auch im gelaufenen Bereich der Proben gemessen, wobei die gelaufenen Bereiche Verschleißtiefen von ca. 1 μm aufweisen. Tiefenaufgelöste Messungen konnten erfolgen, weil mehrere Interferenzen auswertbar waren. Aus den EBSD-Messungen war bekannt, dass die LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4122 im Volumen überwiegend restaustenitisch erstarrten, eine Messung der Eigenspannungen im Austenit war jedoch nicht möglich. Im Falle des Ferrits/Martensits zeigen sich Druckeigenspannungsgradienten mit einem Maximum nahe der Probenoberfläche (-900 MPa bis -1200 MPa). Bei steigender Eindringtiefe der Röntgenstrahlung nehmen die Druckeigenspannungen bei beiden Proben ab. Die Druckeigenspannungen bei der maximalen Informationstiefe von 15 μm befinden sich in einem Bereich von -500 MPa bis -700 MPa. Es gibt keinen signifikanten Unterschied zwischen den gelaufenen und ungelauten Bereichen der Proben.

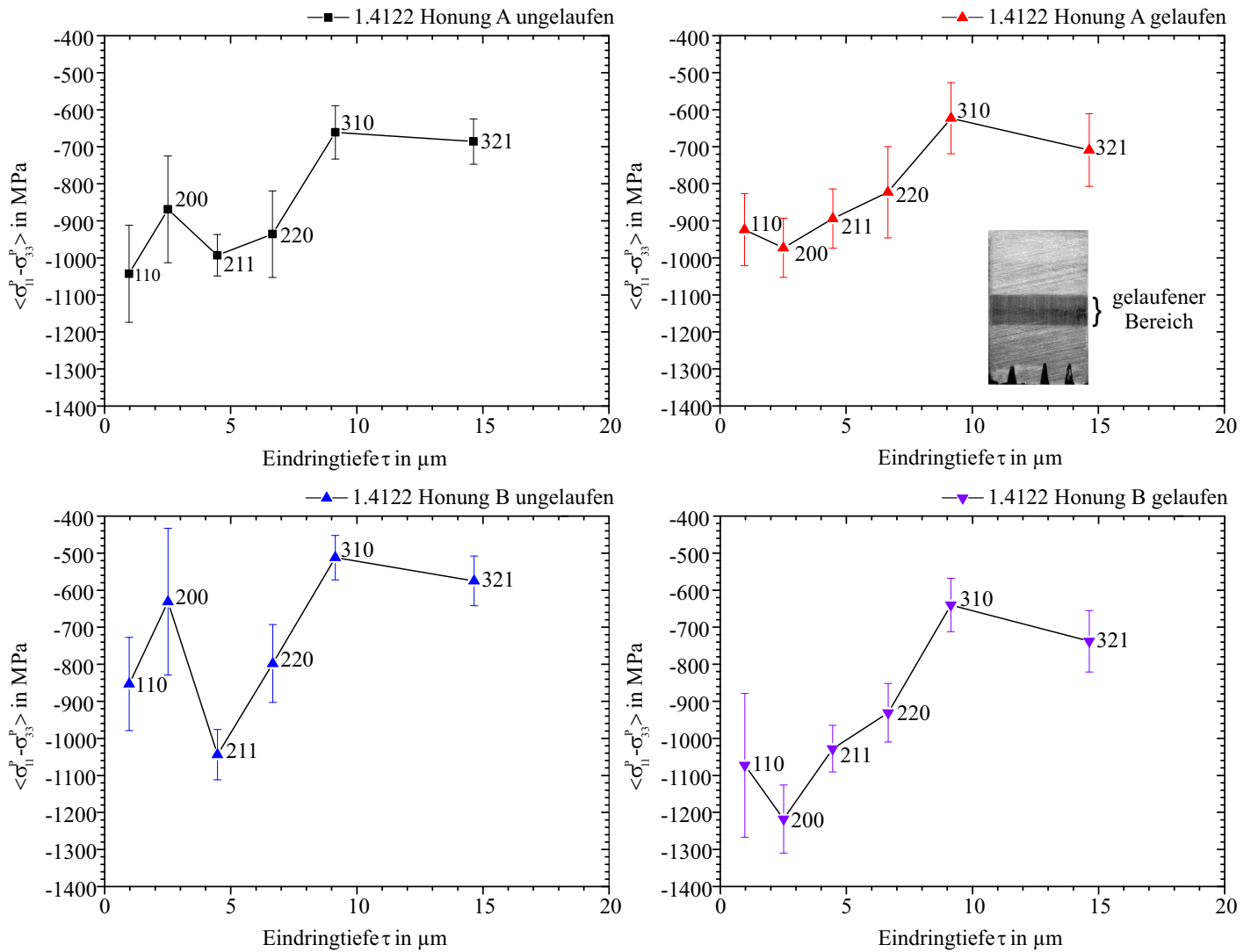


Abbildung 4.38: Tiefenabhängige Eigenspannungsverläufe der Randzone von im SRV-Tribometer bei 400 N gelaufenen LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A (hohe Bearbeitungskraft) und B (niedrige Bearbeitungskraft). Es wurde sowohl in ungelieferten (nur gehont) als auch in den gelaufenen Bereichen der Proben gemessen. Die gelaufenen Bereiche weisen eine Verschleißtiefe von ca. 1 μm auf (konfokal gemessen).

Die Restaustenitgehalte der Randzone von im SRV-Tribometer bei 400 N gelaufenen LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A und B zeigt Abbildung 4.40. Analog zu den Eigenspannungsmessungen wurde auch hier sowohl im ungelieferten (nur gehont) als auch im gelaufenen Bereich der Proben gemessen. In der energiedispersiven Messung betrug die minimale Informationstiefe für die ungelieferten Bereiche der Proben 4 μm . Bei beiden Honungen ergeben sich in dieser Tiefe Restaustenitgehalte von rund 5 Vol.-%. Mit steigender Informationstiefe nehmen die Restaustenitgehalte bei beiden Proben in allen Bereichen zu und belaufen sich in rund 12 μm Tiefe auf 20 Vol.-%. Um eine Aussage über die Restaustenitgehalte in Oberflächentiefen $<4 \mu\text{m}$ treffen zu können, wurden auch winkeldispersive Messungen durchgeführt. Die winkeldispersiven Spektren der Probe mit der Beschichtung 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A und B der gelaufenen und ungelieferten Bereiche zeigt Abbildung 4.39. Die Messungen wurden unter $\theta = 0^\circ$ (mittlere Informationstiefe 0,8 μm) und $\theta = 70^\circ$ (mittlere Informationstiefe 0,3 μm) durchgeführt. Es sind keine Interferenzlinien für Austenit zu finden, die unmittelbare Randzone der Beschichtungen ist also vollständig ferritisch/martensitisch.

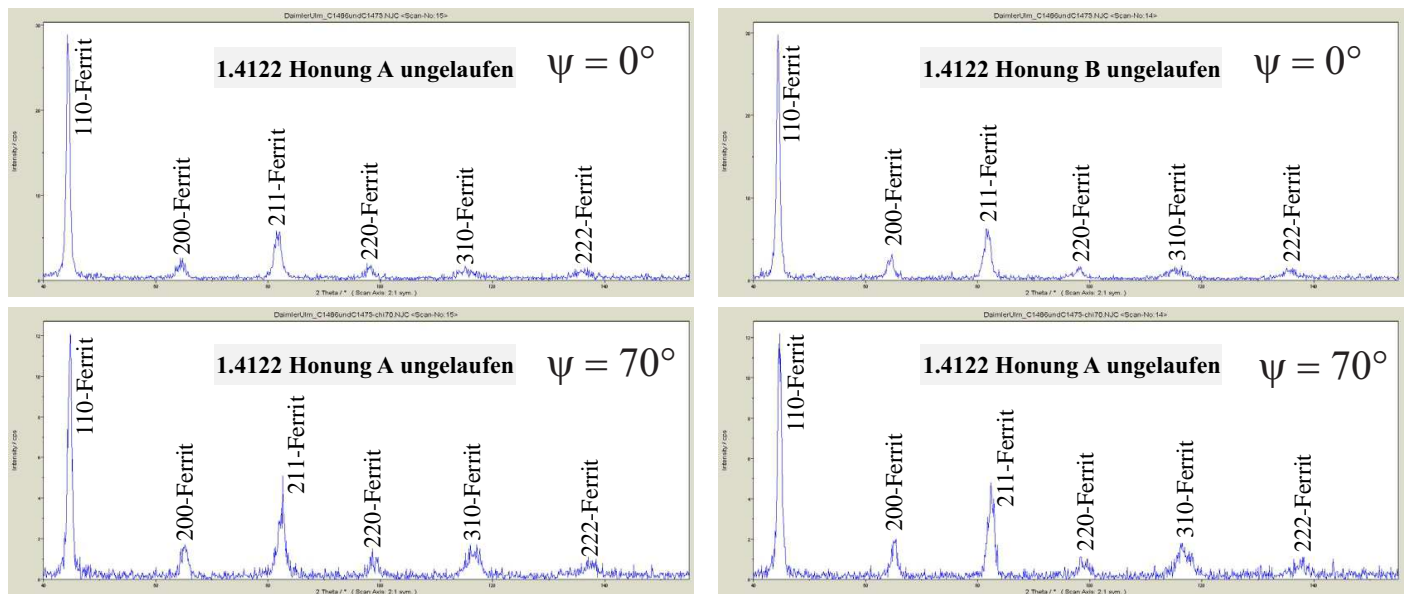


Abbildung 4.39: Winkeldispersive Spektren der Randzonen von im SRV-Tribometer bei 400 N gelaufenen LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A (hohe Bearbeitungskraft) und B (niedrige Bearbeitungskraft). Es wurde sowohl in ungelaufenen (nur gehont) als auch in den gelaufenen Bereichen der Proben gemessen. Die gelaufenen Bereiche weisen eine Verschleißtiefe von ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ auf (konfokal gemessen). Die Messwinkel betragen $\theta = 0^\circ$ (mittlere Informationstiefe $0,8\text{ }\mu\text{m}$) und $\theta = 70^\circ$ (mittlere Informationstiefe $0,3\text{ }\mu\text{m}$).

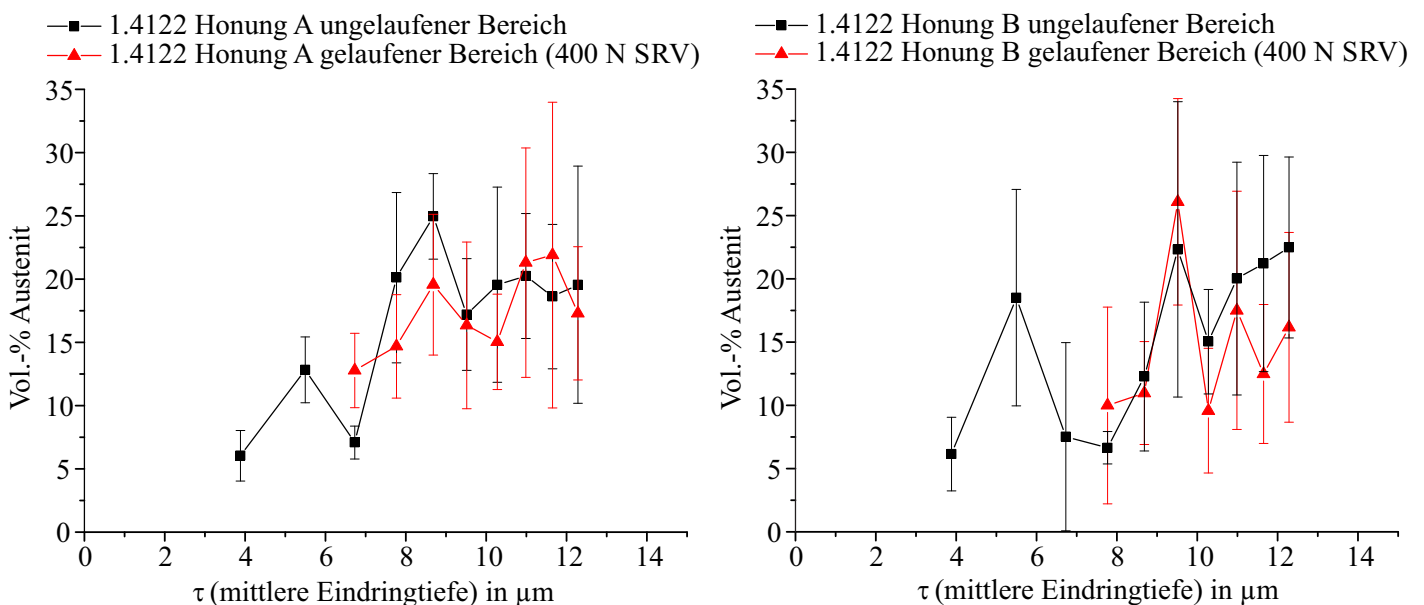


Abbildung 4.40: Restaustenitgehalte der Randzone von im SRV-Tribometer bei 400 N gelaufenen LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A (hohe Bearbeitungskraft) und B (niedrige Bearbeitungskraft). Es wurde sowohl in ungelaufenen (nur gehont) als auch in den gelaufenen Bereichen der Proben gemessen. Die gelaufenen Bereiche weisen eine Verschleißtiefe von ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ auf (konfokal gemessen).

4.2 Instrumentierte Eindringprüfung

Einen Vergleich der tiefenabhängigen Eindringhärte und des Eindringmoduls von LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A (hohe Bearbeitungskraft) und B (niedrige Bearbeitungskraft) zeigt Abbildung 4.41. Die Eindringhärte im Falle von Honung A erreicht bei Kontaktstiefen des Berkovich-Indenters zwischen 100 und 200 nm mit 12 GPa ein Maximum. Dies entspricht nach einer Umwertung in die Vickershärte einem Wert von 1224 HV. Bis 550 nm Kontaktstiefe sinkt die Eindringhärte auf 10 GPa (1020 HV) ab. Der Verlauf der Eindringhärte der mit Honung B bearbeiteten Oberfläche weist kein ausgeprägtes Maximum auf. Sie erreicht bei 200 nm Kontaktstiefe einen Wert von ca. 9,5 GPa (968 HV), der bis 550 nm Tiefe konstant bleibt. Die Verläufe der Eindringmodule verhalten sich analog zu denen der Eindringhärte. Der Eindringmodul der mit Honung A bearbeiteten Oberfläche erreicht einen Wert von 220 GPa zwischen 100 und 200 nm Kontaktstiefe, um in der Folge auf ca. 190 GPa abzusinken. Diesen Wert erreicht die mittels Honung B bearbeitete Oberfläche in 200 nm Kontaktstiefe und hält diesen bis zur Kontaktstiefe von 550 nm bei. Die beiden Kurvenverläufe sind im Gegensatz zur Eindringhärte ab 300 nm Kontaktstiefe deckungsgleich. Zu beachten sind die hohen Streuungen der Messergebnisse insbesondere im oberflächennahen Bereich.

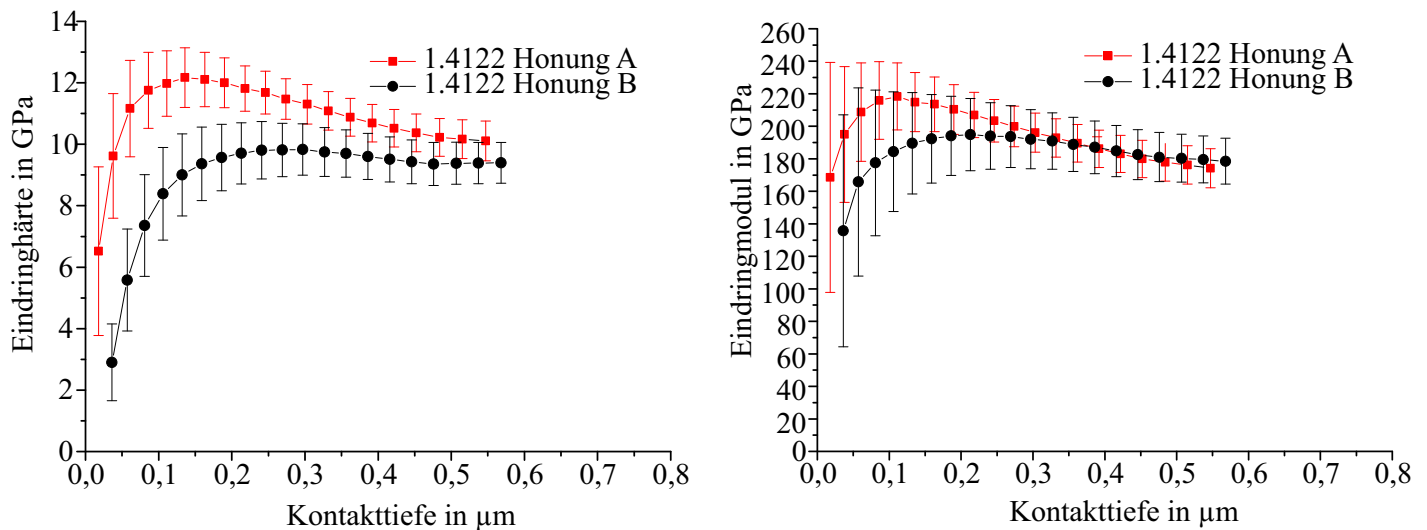


Abbildung 4.41: Tiefenabhängige Eindringhärte und Eindringmodul von LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A (hohe Bearbeitungskraft) und B (niedrige Bearbeitungskraft).

In Abbildung 4.42 werden tiefenabhängige Verläufe von Eindringhärte und Eindringmodul von LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A (hohe Bearbeitungskraft) und B (niedrige Bearbeitungskraft) für Proben, die im SRV-Tribometer bei 200 N (oben) und 500 N (unten) gelaufen sind, gezeigt. Es wurde hier in der Reibspur gemessen. Im Falle der bei 200 N im Tribometer gelaufenen Probe, bei der kein Verschleiß nach dem Versuch messbar war, stimmt der Verlauf der Eindringhärte mit der Tendenz höherer Werte für Honung A mit dem Ausgangszustand überein. Die Absolutwerte liegen jedoch deutlich unter denen des lediglich gehonten Zustands. Auch die bei 500 N im Tribometer gelaufene Probe weist eine niedrigere Härte als im Ausgangszustand auf, hier ist jedoch eine höhere Härte im Falle der Honung B gemessen worden.

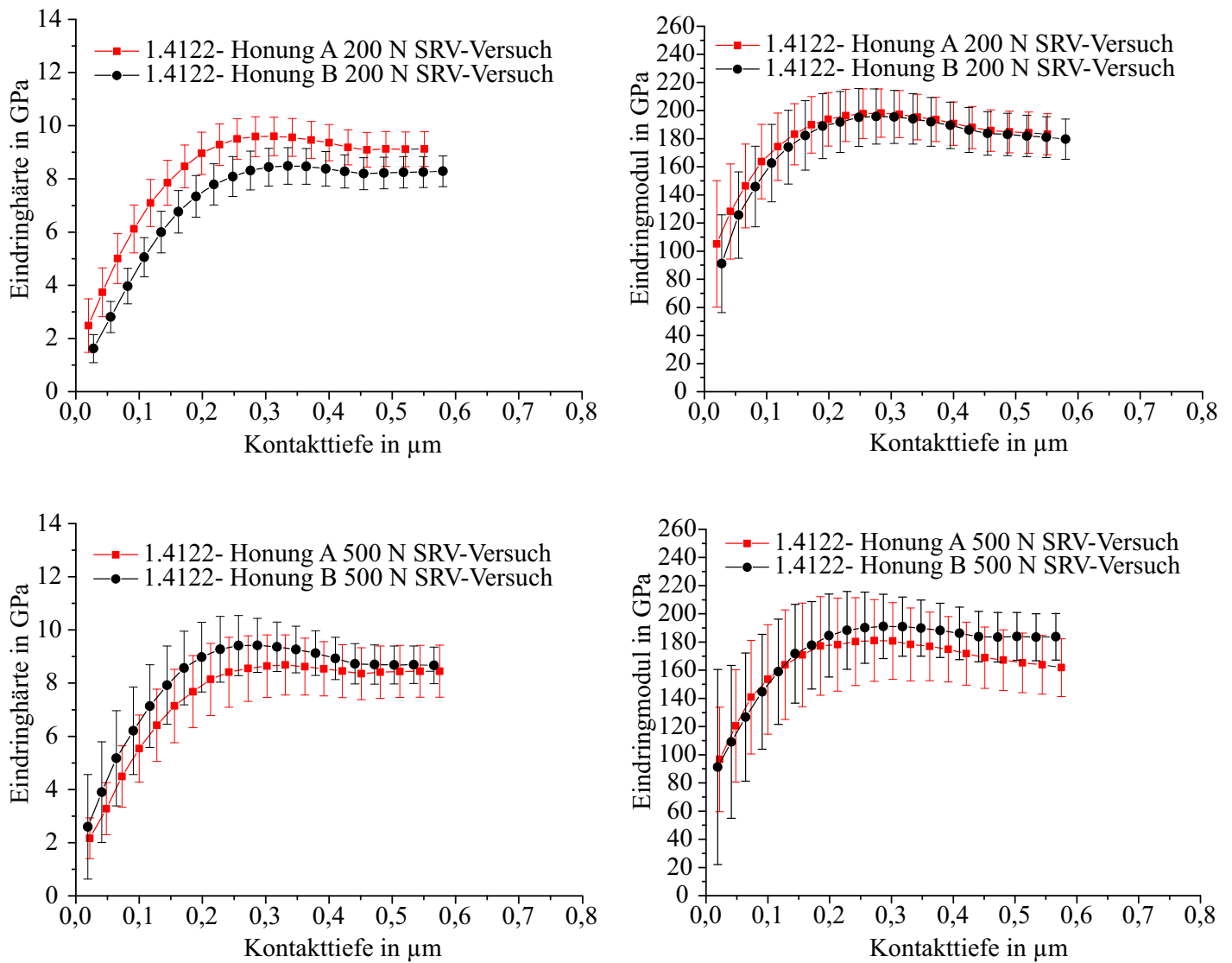


Abbildung 4.42: Tiefenabhängige Eindringshärte und Eindringmodul von LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A (hohe Bearbeitungskraft) und B (niedrige Bearbeitungskraft) für Proben, die im SRV-Tribometer bei 200 N (oben) und 500 N (unten) gelaufen sind. Messung in der Reibspur.

Zu den vorherigen Messungen analoge Darstellungen der tiefenabhängigen Eindringshärte und des Eindringmoduls zeigt Abbildung 4.43. In der Höhe und dem Verlauf entspricht die Eindringshärte beider Honvarianten den Ergebnissen für die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Honung A (hohe Bearbeitungskraft). Beide Honungen weisen hier nahezu deckungsgleiche Verläufe für Eindringshärte und Eindringmodul auf.

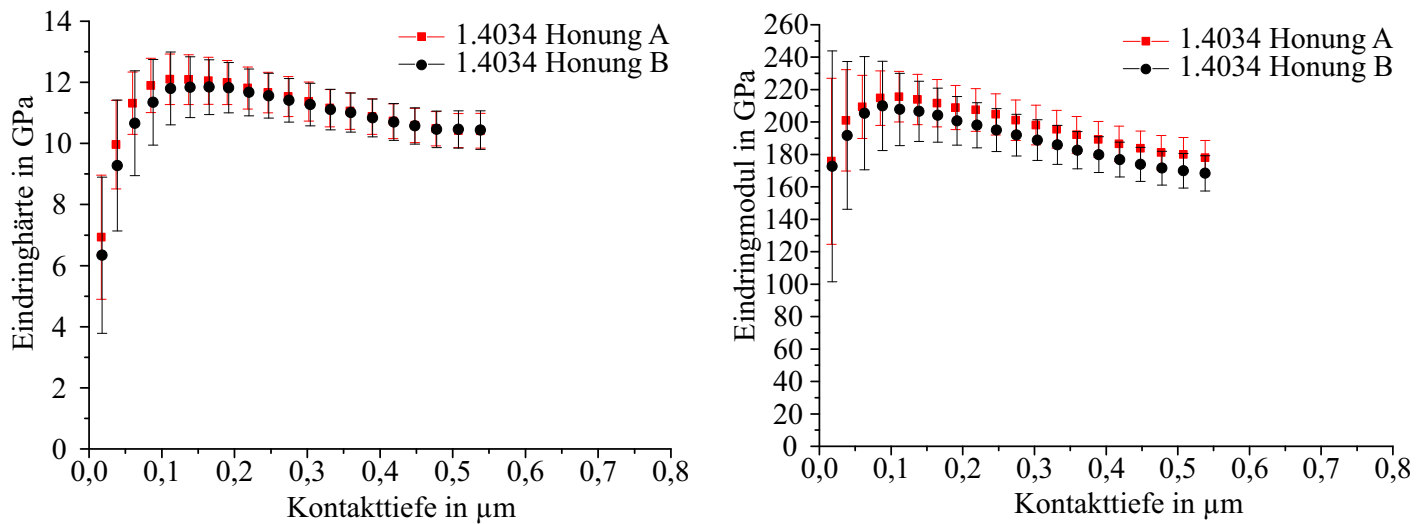


Abbildung 4.43: Tiefenabhängige Eindringhärte und Eindringmodul von LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4034 (X46Cr13) nach Honung A (hohe Bearbeitungskraft) und B (niedrige Bearbeitungskraft).

4.3 Elektrochemisches Verhalten

4.3.1 Polarisationsversuche in 0,5 Mol H_2SO_4 -Lösung

Stromdichte-Potentialkurven der gehonten, nichtrostenden LDS-Beschichtungen mit den martensitischen Chromstählen 1.4021, 1.4034, 1.4122 und 1.4112 im Vergleich zu Vollmaterial (vergütet und poliert) in 0,5 Mol H_2SO_4 -Lösung sind in Abbildung 4.44 und Abbildung 4.45 dargestellt. Für die Beschichtungen werden sowohl die Messkurven in anodischer (schwarz, „Hinkurve“) und kathodischer Richtung (rot, „Rückkurve“) dargestellt. Alle Beschichtungen haben die Fähigkeit zu Passivieren und nach der Messung in anodischer Richtung auch wieder zu Repassivieren. Die Ruhepotentiale der Beschichtungen verschieben sich in der Reihe 1.4021, 1.4034, 1.4122 und 1.4112 in positive Richtung, was mit einer Erhöhung des Chromgehaltes in den Ausgangswerkstoffen und einem Wechsel zu einem überwiegend austenitischen Gefüge einhergeht. Die Hin- und Rückkurven aller Beschichtungen verlaufen qualitativ ähnlich. Alle Kurven weisen teils starke Schwankungen der Stromdichten im Passivbereich auf, was auf eine ungleichmäßige Ausbildung der Passivschicht hindeutet. Das höchste Passivierungspotential weist die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4021 (X20Cr13) mit 215 mV auf. Die Passivstromdichte liegt bei den Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.4021 (X20Cr13) und 1.4034 (X46Cr13) auf einem Niveau von ca. $2,5 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$. Die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4112 (X90CrMoV18) weist mit $2 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ eine etwas geringere Passivstromdichte auf. Den geringsten Wert zeigt hier die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) mit $0,9 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, die jedoch nicht im kompletten Passivbereich vorliegt. Die Durchbruchspotentiale liegen bei allen Beschichtungen zwischen 900 und 970 mV. Die Stromdichte-Potentialkurven der Vollmaterialien weisen einen sehr stabilen Passivbereich auf. Ihre Passivstromdichten sind rund eine Größenordnung kleiner als die der Spritzschichten. Abbildung 4.46 zeigt Stromdichte-Potentialkurven der gehonten, nichtrostenden LDS-Beschichtung mit dem martensitischen Chromstahl 1.4057 (X17CrNi16-2) im Vergleich zu Vollmaterial (vergütet und poliert) und der LDS-Beschichtungen mit dem austenitischen Stahl 1.4316 (X1CrNi19-9) sowie des Maraging-Stahls 1.6356 (X3NiCoMoTi18-12-5). Die Messkurven der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4057 haben einen sehr stabilen Passivbereich und nahezu deckungsgleiche Verläufe in anodischer und kathodischer Richtung. Die Beschichtung mit dem Austenit 1.4316 verfügt über einen ausgeprägten Passivbereich bei einer vergleichsweise niedrigen Passivstromdichte. Die Beschichtung mit dem Maraging-Stahl 1.6356 kann in diesem Elektrolyten nicht passivieren. Tabelle 4.11 und Tabelle 4.12 geben alle wichtigen Potentiale und Stromdichten, die den Polarisationskurven entnommen wurden, wieder.

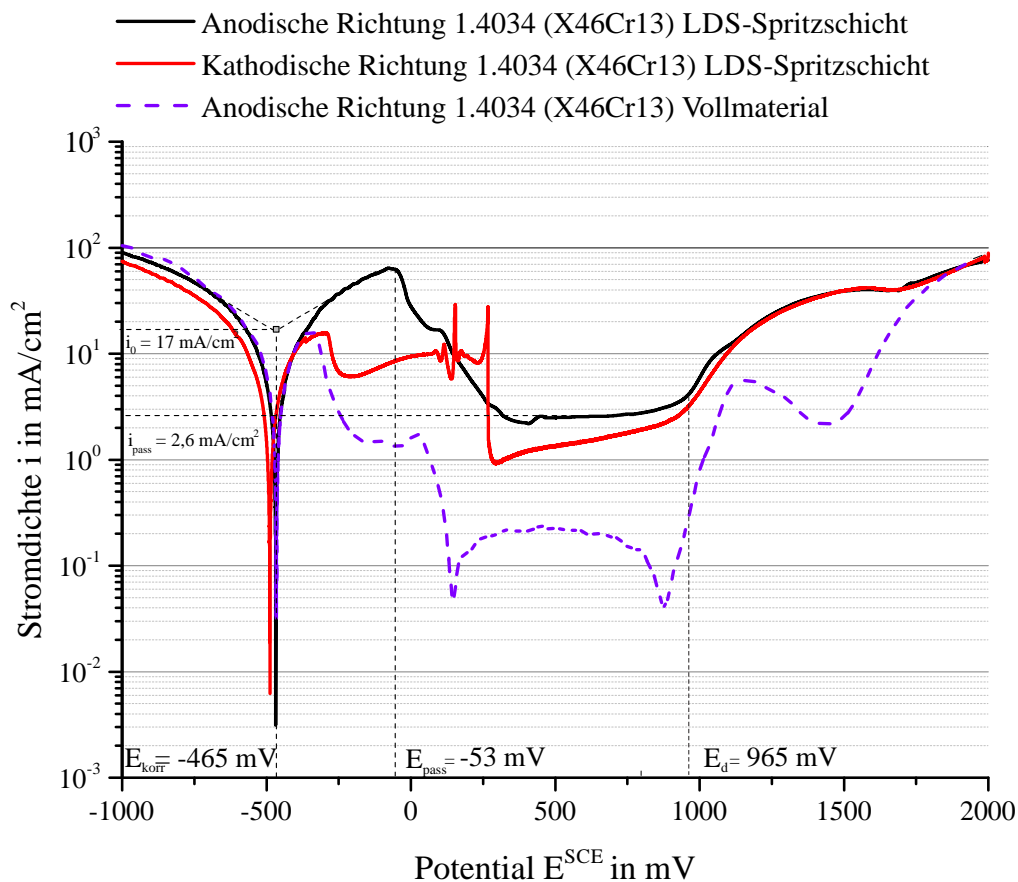
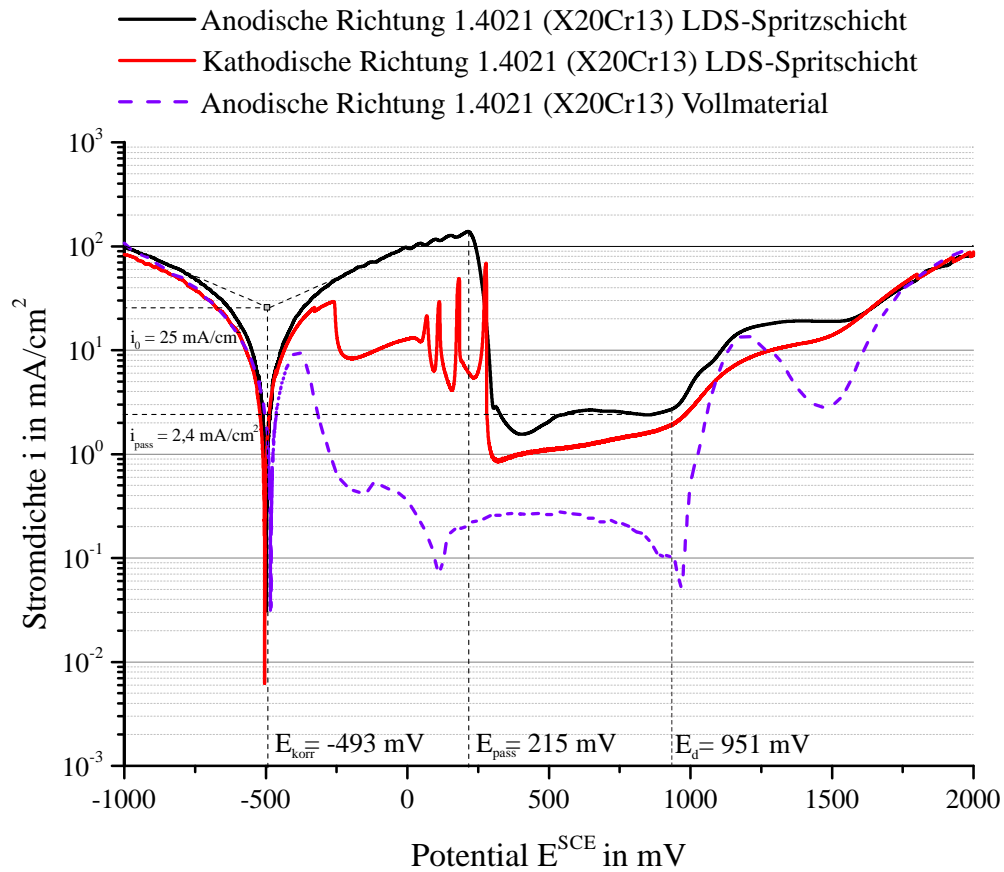


Abbildung 4.44: Stromdichte-Potentialkurven der gehärteten, nichtrostenden LDS-Beschichtungen mit den martensitischen Chromstählen 1.4021 (X20Cr13) und 1.4034 (X46Cr13) im Vergleich zu Vollmaterial (vergütet und poliert). Die Kurven wurden in 0,5 Mol H_2SO_4 -Lösung mit 2 mV/s Vorschubgeschwindigkeit bei 30 °C Elektrolytttemperatur gegen eine Kalomel-Referenzelektrode gemessen.

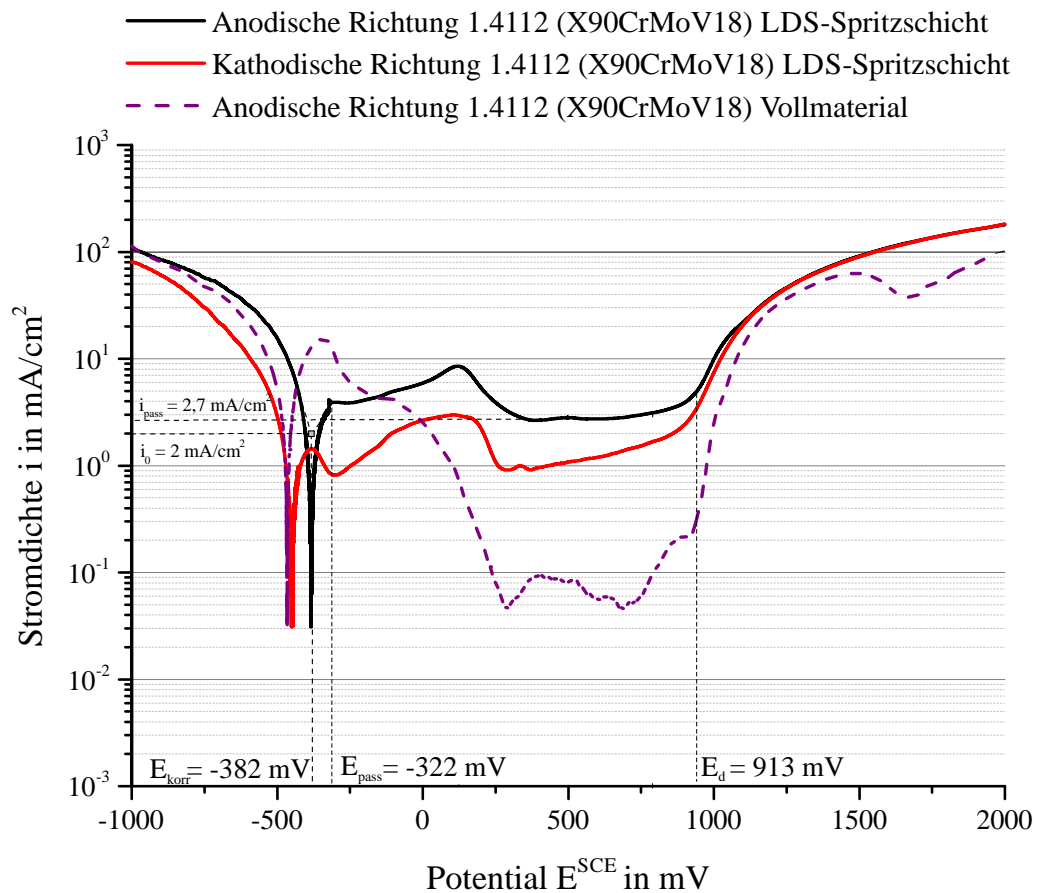
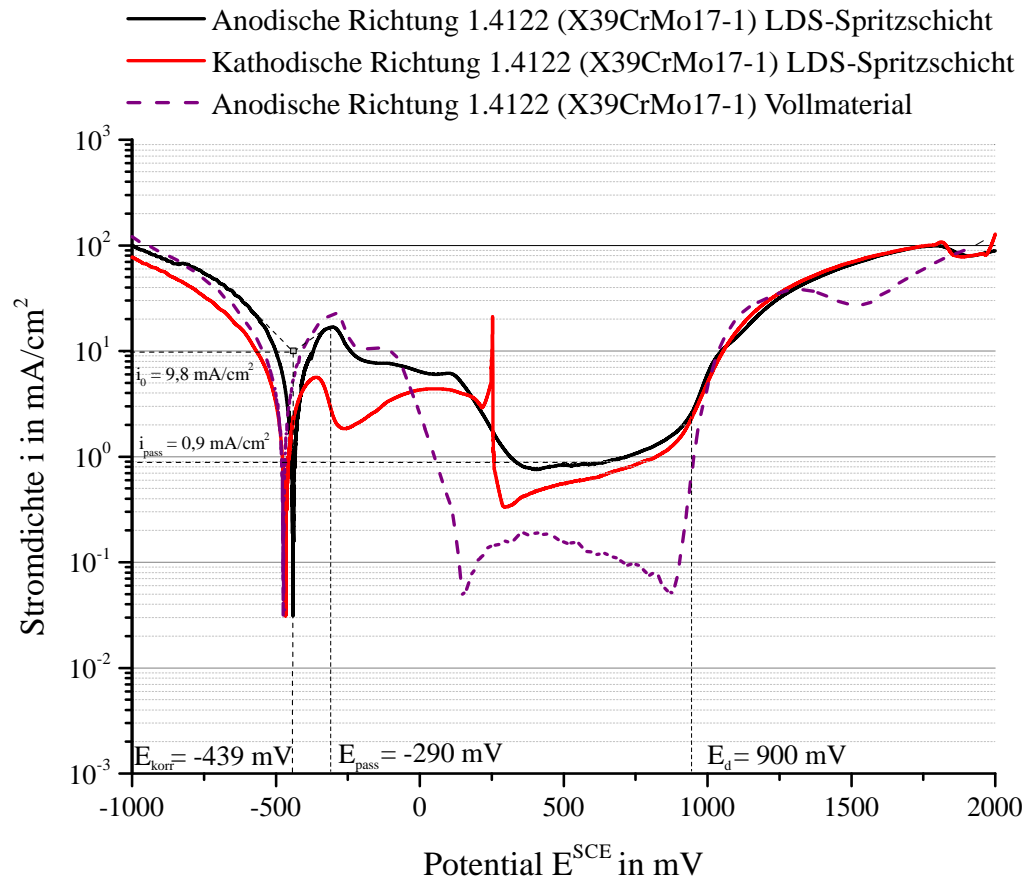


Abbildung 4.45: Stromdichte-Potentialkurven der gehärteten, nichtrostenden LDS-Beschichtungen mit den martensitischen Chromstählen 1.4122 (X39CrMo17-1) und 1.4112 (X90CrMoV18) im Vergleich zu Vollmaterial (vergütet und poliert). Die Kurven wurden in 0,5 Mol H_2SO_4 -Lösung mit 2 mV/s Vorschubgeschwindigkeit bei 30 °C Elektrolytttemperatur gegen eine Kalomel-Referenzelektrode gemessen.

In Abbildung 4.47 sind im linken Bildteil Stromdichte-Potentialkurven der gehonten, nichtrostenden LDS-Beschichtung mit dem Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) im Vergleich zu Vollmaterial (lösungsgeglüht und poliert) dargestellt. Zur besseren Übersicht wird hier nur die Messkurve in anodischer Richtung gezeigt, da sie im Verhalten ihrer Passivität der Messkurve des Vollmaterials in kathodischer Richtung entspricht. Die LDS-Beschichtung weist einen ausgeprägten Passivbereich mit einer Passivstromdichte von $0,26 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ auf. Das Ruhepotential ist mit -315 mV deutlich weiter im positiven Bereich angesiedelt als die Potentiale der Beschichtungen mit martensitischen Chromstählen. Das Durchbruchpotential liegt allerdings auf einem ähnlichen Niveau (812 mV). Der rechte Teil in Abbildung 4.47 zeigt Stromdichte-Potentialkurven der gehonten, nichtrostenden LDS-Beschichtungen mit dem Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) noch einmal im Vergleich mit der Hinkurve der Schicht des martensitischen Chromstahls 1.4122 (X39CrMo17-1) und der LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.0479 (13Mn6).

Tabelle 4.11: Ruhepotential E_r , freies Korrosionspotential E_{korr} , Passivierungspotential E_{pass} , Durchbruchpotential E_d und Passivstromdichte I_{pass} der untersuchten LDS-Beschichtungen martensitischer Chromstähle auf AlSi-Substrat bei 35,5 mm Spritzabstand. Alle Angaben beziehen sich auf die Messkurve in anodische Richtung, gemessen gegen eine Kalomel-Referenzelektrode.

Beschichtung	E_r	E_{korr}	E_{pass}	E_d	I_{pass}
1.4021 (X20Cr13)	-498 mV	-493 mV	215 mV	951 mV	$2,4 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$
1.4034 (X46Cr13)	-467 mV	-465 mV	-53 mV	965 mV	$2,6 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$
1.4122 (X39CrMo17-1)	-442 mV	-439 mV	-290 mV	900 mV	$0,9 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$
1.4112 (X90CrMoV18)	-400 mV	-382 mV	-322 mV	913 mV	$2,7 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$
1.4057 (X17CrNi16-2)	-493 mV	-449 mV	-300 mV	972 mV	$3,3 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$

Tabelle 4.12: Ruhepotential E_r , freies Korrosionspotential E_{korr} , Passivierungspotential E_{pass} , Durchbruchpotential E_d und Passivstromdichte I_{pass} der untersuchten LDS-Beschichtungen der alternativen Werkstoffauswahl auf AlSi-Substrat bei 35,5 mm Spritzabstand. Alle Angaben beziehen sich auf die Messkurve in anodische Richtung, gemessen gegen eine Kalomel-Referenzelektrode.

Beschichtung	E_r	E_{korr}	E_{pass}	E_d	I_{pass}
1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3)	-294 mV	-350 mV	-277 mV	900 mV	$0,26 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$
1.4316 (X1CrNi19-9)	-395 mV	-397 mV	-230 mV	890 mV	$0,27 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$
1.6356 (X3NiCoMoTi18-12-4)	-318 mV	-320 mV	–	–	–

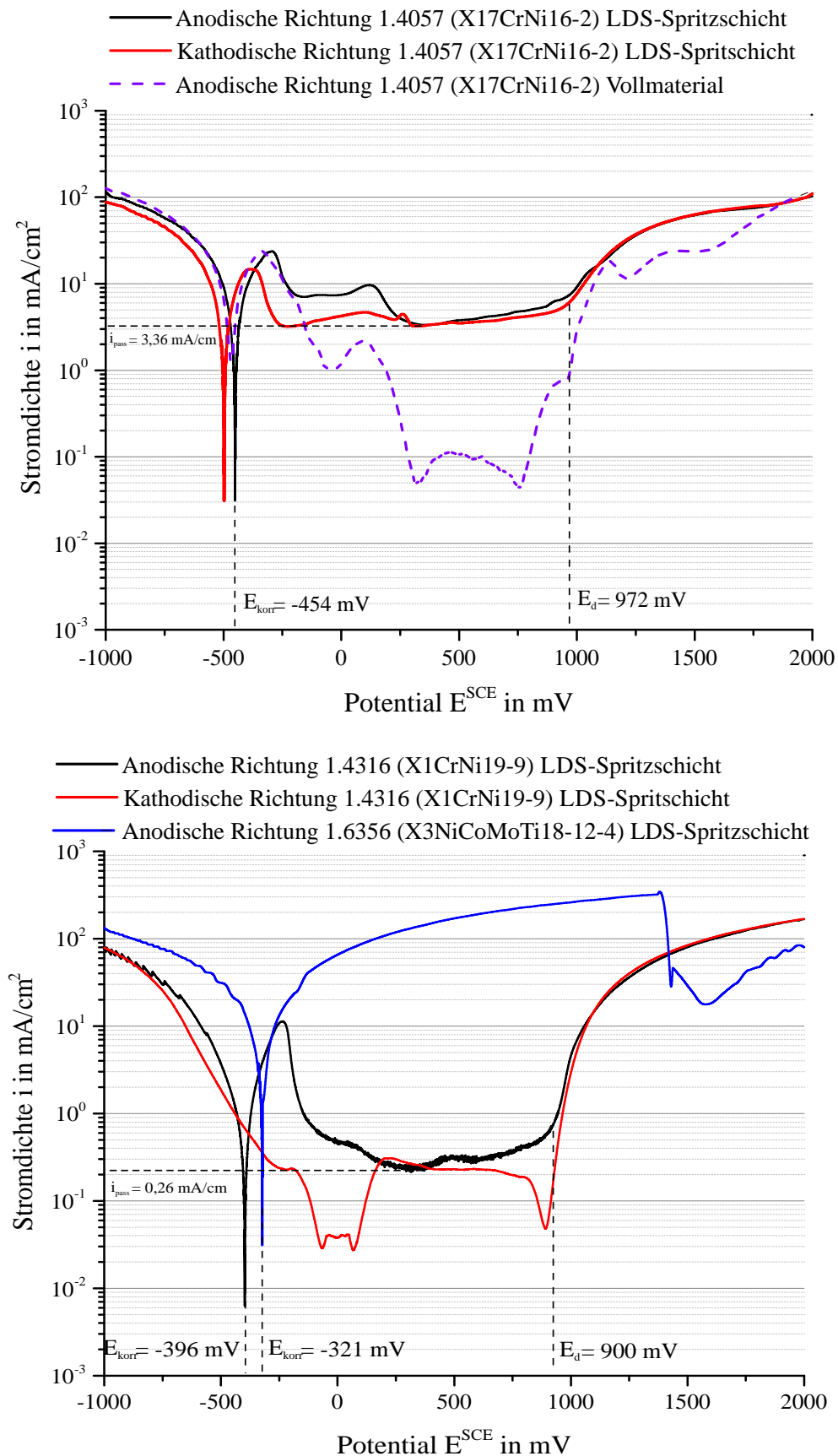


Abbildung 4.46: Oben: Stromdichte-Potentialkurven der gehonten, nichtrostenden LDS-Beschichtung mit dem martensitischen Chromstahl 1.4057 (X17CrNi16-2) im Vergleich zu Vollmaterial (vergütet und poliert). Unten: Stromdichte-Potentialkurven der gehonten, nichtrostenden LDS-Beschichtungen mit dem austenitischen Stahl 1.4316 (X1CrNi19-9) und des Maraging-Stahls 1.6356 (X3NiCoMoTi18-12-5). Die Kurven wurden in 0,5 Mol H_2SO_4 -Lösung mit 2 mV/s Vorschubgeschwindigkeit bei 30 °C Elektrolytttemperatur gegen eine Kalomel-Referenzelektrode gemessen.

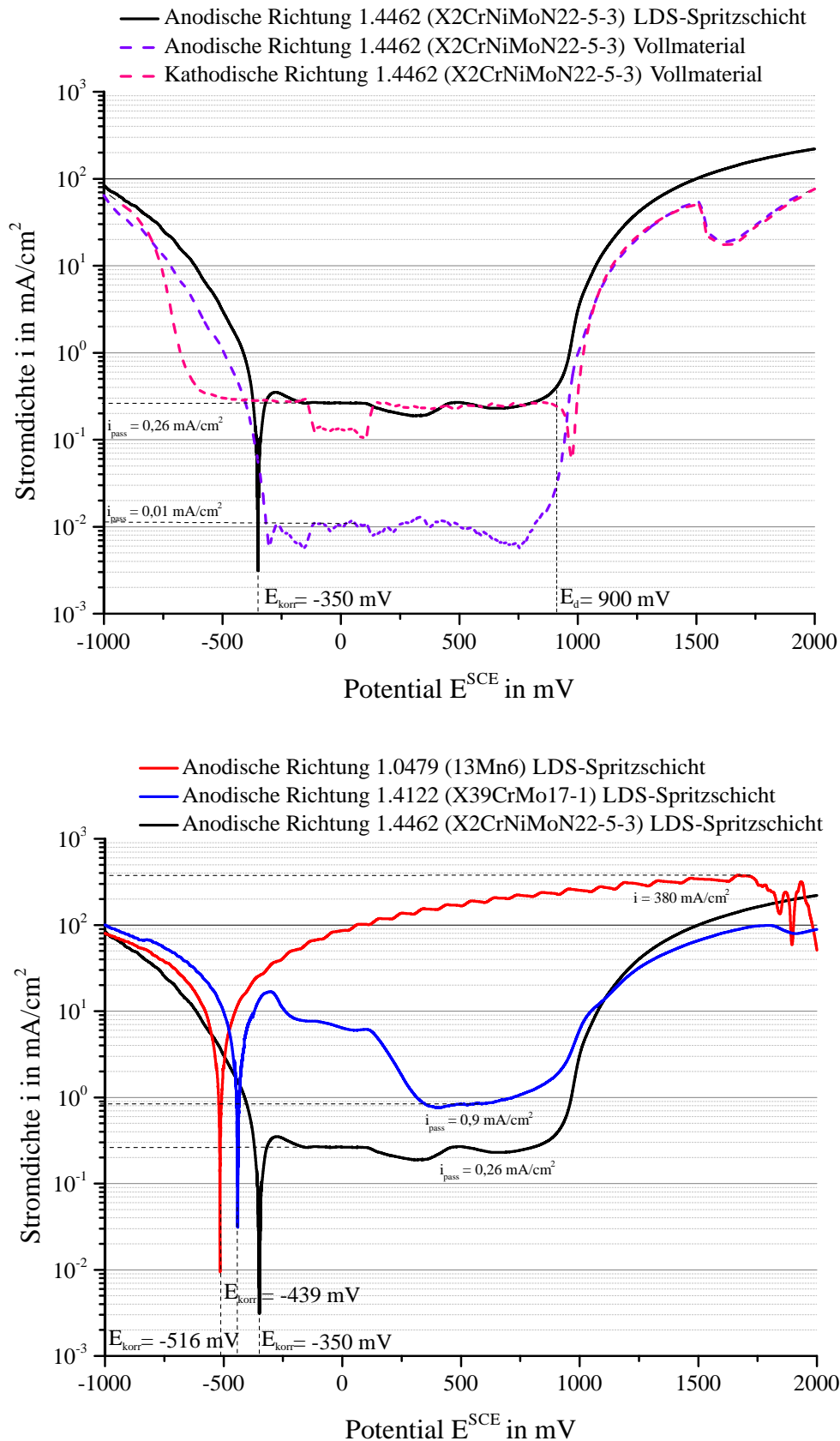


Abbildung 4.47: Oben: Stromdichte-Potentialkurven der gehonten, nichtrostenden LDS-Beschichtung mit dem Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) im Vergleich zu Vollmaterial (lösungsgeglüht und poliert). Unten: Stromdichte-Potentialkurven der gehonten, nichtrostenden LDS-Beschichtungen mit dem Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) und des martensitischen Chromstahls 1.4122 (X39CrMo17-1) im Vergleich zur gehonten LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.0479 (13Mn6). Die Kurven wurden in 0,5 Mol H_2SO_4 -Lösung mit 2 mV/s Vorschubgeschwindigkeit bei 30 °C Elektrolytttemperatur gegen eine Kalomel-Referenzelektrode gemessen.

Die Korrosionsmechanismen wurden anhand von REM-Aufnahmen der Oberfläche und an Querschliffen untersucht. Abbildung 4.48 zeigt die Oberfläche der LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach einem Polarisationsversuch mit 2 mV/s Vorschubgeschwindigkeit in 0,5 Mol H₂SO₄-Lösung. Der Bereich des Dichtringes ist im linken Bildteil oben erkennbar. Hier liegt noch die glatt gehonte Ausgangsoberfläche vor. Im Übergangsbereich darunter ist beginnende Korrosion zu sehen, die entlang der Splatgrenzflächen voranschreitet. Der Korrosionsmechanismus liegt hier als Spaltkorrosion vor. In der Vergrößerung im rechten Bildteil wird deutlich, dass die Splats auch flächig angegriffen werden.

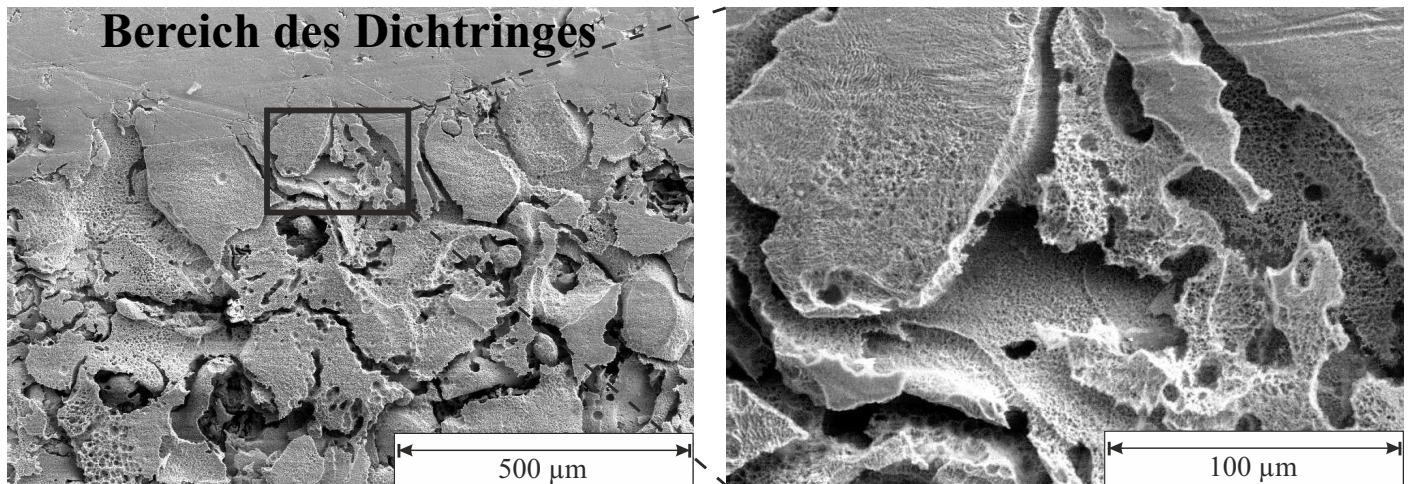


Abbildung 4.48: REM-Aufnahme im SE-Kontrast der Oberfläche der LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) nach Polarisationsversuch mit 2 mV/s Vorschubgeschwindigkeit in 0,5 Mol H₂SO₄-Lösung; die Korrosion startet an den Splatgrenzflächen und löst einzelne Schichtteilchen aus dem Verbund. Gleichzeitig wird auch die Oberfläche gleichmäßig angegriffen.

Den Korrosionsmechanismus in H₂SO₄-Lösung auf mikrostruktureller Ebene zeigt Abbildung 4.49 anhand der REM-Aufnahme eines Querschliffs. Die hier dargestellte LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) nach Polarisationsversuch mit 2 mV/s Vorschubgeschwindigkeit in 0,5 Mol H₂SO₄-Lösung zeigt einen deutlichen interkristallinen Korrosionsangriff. Lägen Zugeigenspannungen vor, könnte es sich auch um Spannungsrisskorrosion handeln.

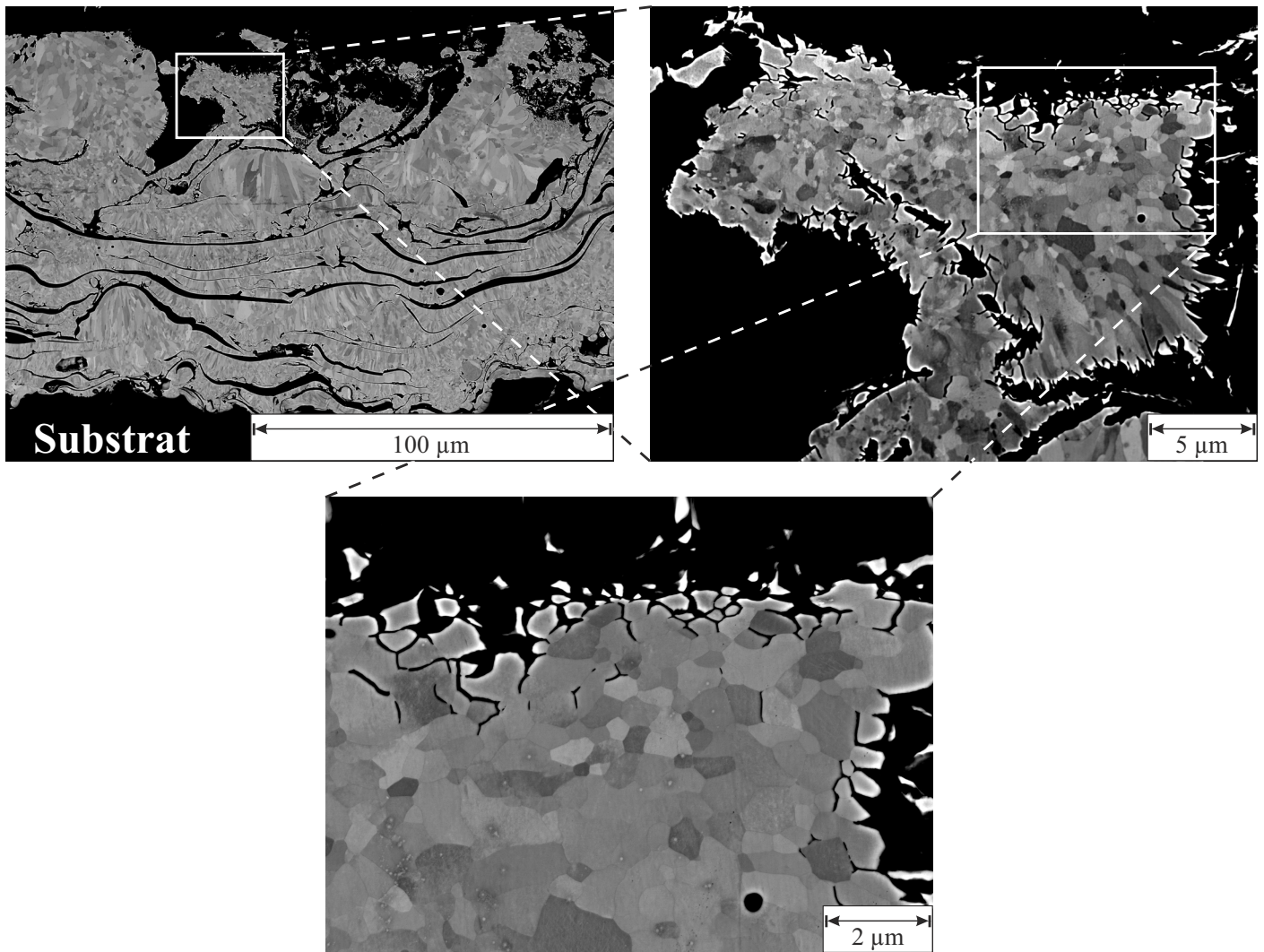


Abbildung 4.49: REM-Aufnahme (BSE Detektor) im Electron-Channeling-Kontrast eines Querschliffs einer LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) nach Polarisationsversuch mit 2 mV/s Vorschubgeschwindigkeit in 0,5 Mol H_2SO_4 -Lösung, interkristalline Korrosion.

4.3.2 Polarisationsversuche in Mischsalzlösung und künstlich hergestelltem Abgaskondensat

Die Ergebnisse der Untersuchungen mittels potentiodynamischer Polarisation der LDS-Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.4122 (X39CrMo17-1), 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) und dem AlSi-Substratmaterial (AlSi7Mg0,3) in Mischsalzlösung und dem künstlich hergestellten Abgaskondensat K1.2 sind in Abbildung 4.50 aufgeführt. Die Ruhepotentiale und Korrosionsstromdichten werden in Abbildung 4.51 wiedergegeben. In der Mischsalzlösung besitzt die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) den edelsten Charakter aller untersuchten Werkstoffe, was sich im positivsten Ruhepotential und der niedrigsten Stromdichte äußert. Die Potentialdifferenzen des Aluminiumsubstrates zu den Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.4122 und 1.4462 liegt bei 10 bzw. 18 mV, was auf eine niedrige Gefährdung bezüglich Kontaktkorrosion hindeutet.

Im künstlich hergestellten Abgaskondensate K1.2 schneidet die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) am besten ab. Die Potentialdifferenzen des Substrates zu den hochlegierten Stahlbeschichtungen sind auch hier mit 17 und 31 mV gering. Die maximale Potentialdifferenz zum Aluminium-Silizium-Substrat liegt mit 126 mV im Elektrolyt K1.2 zur Beschichtung mit dem Werkstoff 1.0479 (13Mn6) vor.

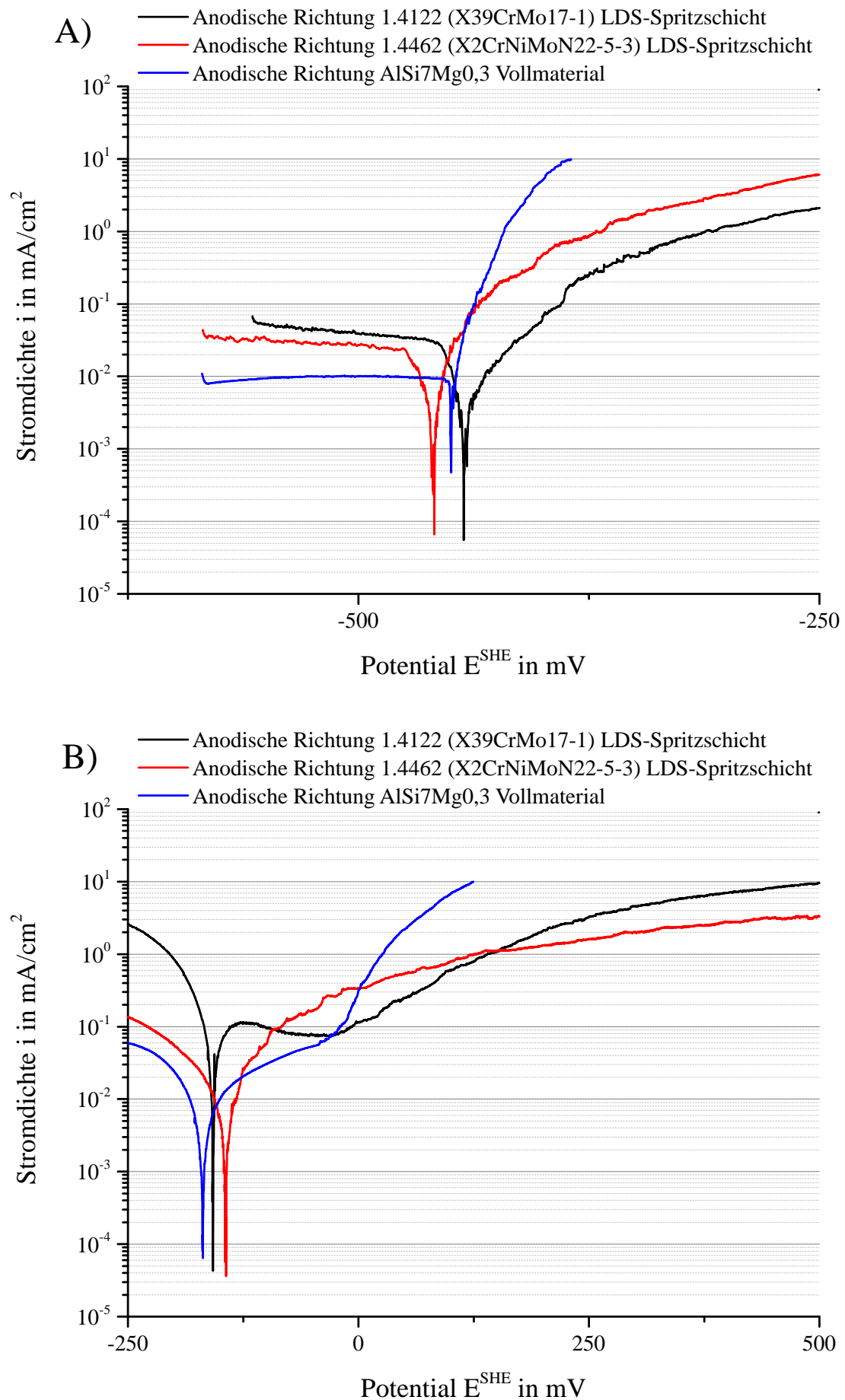


Abbildung 4.50: Ergebnisse der Untersuchungen mittels potentiodynamischer Polarisation der LDS-Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.4122 (X39CrMo17-1), 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) und dem AlSi-Substratmaterial (AlSi7Mg0,3) in A) Mischsalzlösung und B) dem künstlich hergestellten Abgaskondensat K1.2. Gemessen mit 0,05 mV Vorschubgeschwindigkeit und aufgetragen gegen SHE.

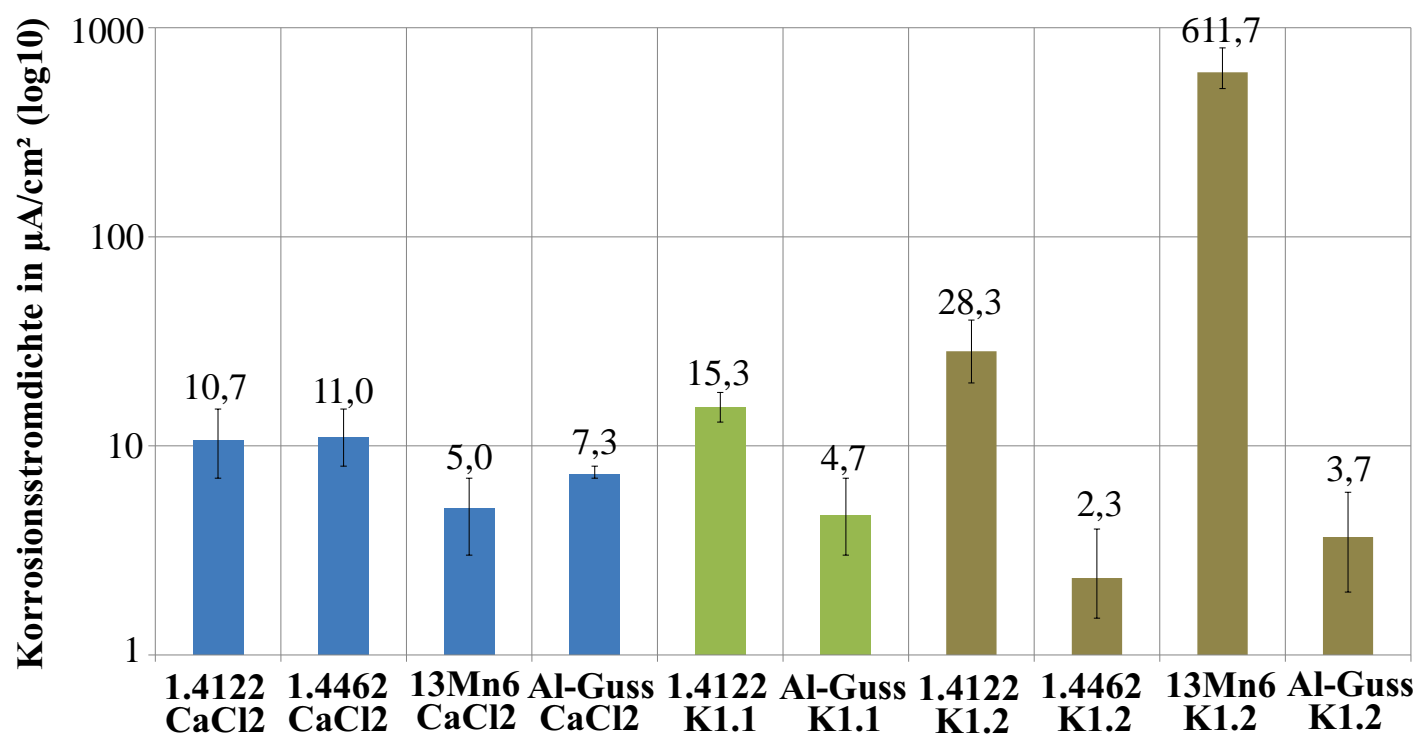
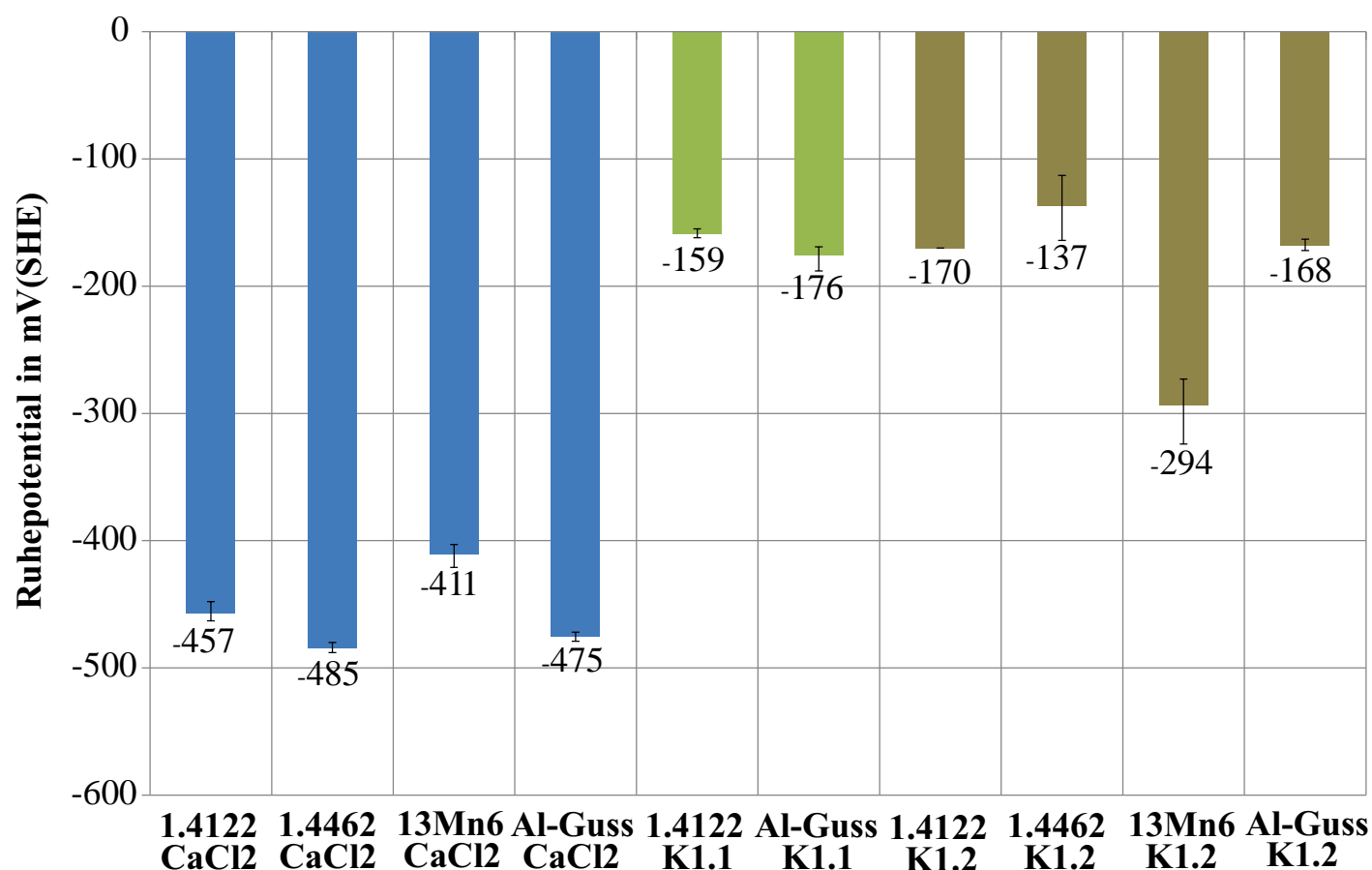


Abbildung 4.51: Zusammenfassung der Ruhepotentiale und Korrosionsstromdichten der LDS-Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.4122 (X39CrMo17-1), 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3, 1.0479 (13Mn6) und dem AlSi-Substratmaterial (AlSi7Mg0,3) im Mischsalzelektrolyten und den künstlich hergestellten Abgaskondensaten K1.1 und K1.2. Gemessen mit 0,05 mV Vorschubgeschwindigkeit und aufgetragen gegen SHE.

4.3.3 Immersionsversuche

Nach metallographischer Auswertung der Proben aus dem Immersionsversuch zeigte keine der untersuchten Beschichtungen einen Korrosionsangriff im Mischsalzelektrolyten nach 168 h Tauchzeit. Im künstlichen Abgaskondensat K1.1 zeigt die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) Korrosion im Randbereich. Die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) weist keinen Korrosionsangriff in diesem Elektrolyten auf. Auf den Oberflächen war bei beiden Beschichtungen keine Korrosion erkennbar. Im Kondensat K1.2 sind im Querschliff bei der Beschichtung mit 1.4122 deutliche Korrosionsangriffe erkennbar. Diese sind bei der Beschichtung 1.4462 nur sehr schwach ausgeprägt. Auf den Oberflächen ist lediglich bei der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 Korrosion feststellbar. Die Referenzbeschichtung mit dem Werkstoff 1.0479 (13Mn6) war nach Testablauf vollständig korrodiert.

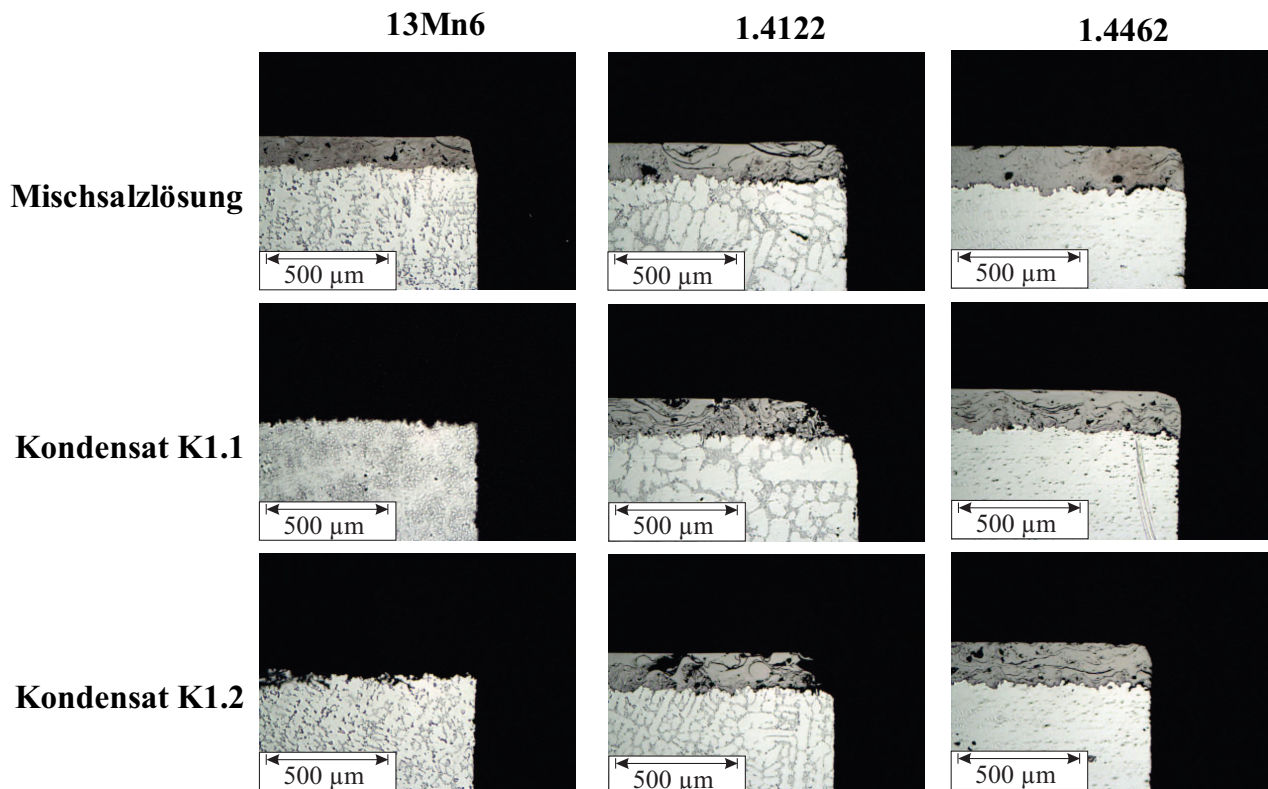


Abbildung 4.52: Querschliffe im Lichtmikroskop der Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.0479 (13Mn6), 1.4122 (X39CrMo17-1) und 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) im Mischsalzelektrolyten und den künstlich hergestellten Abgaskondensaten K1.1 und K1.2 nach 168 h Tauchzeit.

4.3.4 Elementstromdichte-Messungen

Die Ergebnisse der Elementstromdichte-Messungen im Mischsalzelektrolyten und den künstlich hergestellten Abgaskondensaten sind in Abbildung 4.53 dargestellt. Die Elementstromdichten sind an allen Beschichtungen positiv, was bedeutet, dass die Beschichtung und nicht das Substrat korrodiert. Die Gefahr von Kontaktkorrosion in den getesteten Medien ist also gering. Die Elementstromdichte steigt bei den Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.4122 (X39CrMo17-1) und 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) nach 10 Minuten an, mit einer steigenden Tendenz beim Werkstoff 1.4122 im Elektrolyten K1.2. Im Mischsalzelektrolyten ist die Tendenz nach 24 h Messzeit fallend, in K1.1 gleichbleibend. Die Beschichtung mit dem Duplex-Stahl 1.4462 zeigt im Gegensatz dazu nach 24 h eine Neigung zu fallenden Werten für die Elementstromdichte im aggressiven Elektrolyten K1.2. Die Beschichtung mit dem Referenzwerkstoff 13Mn6 zeigt direkt nach der Kontaktierung einen steigenden Korrosionsstrom im Elektrolyten

K1.2 mit gleichbleibender Tendenz über 24 h. Erwartungsgemäß zeigt die Beschichtung mit diesem niedriglegierten Stahl auch die höchsten Korrosionsströme.

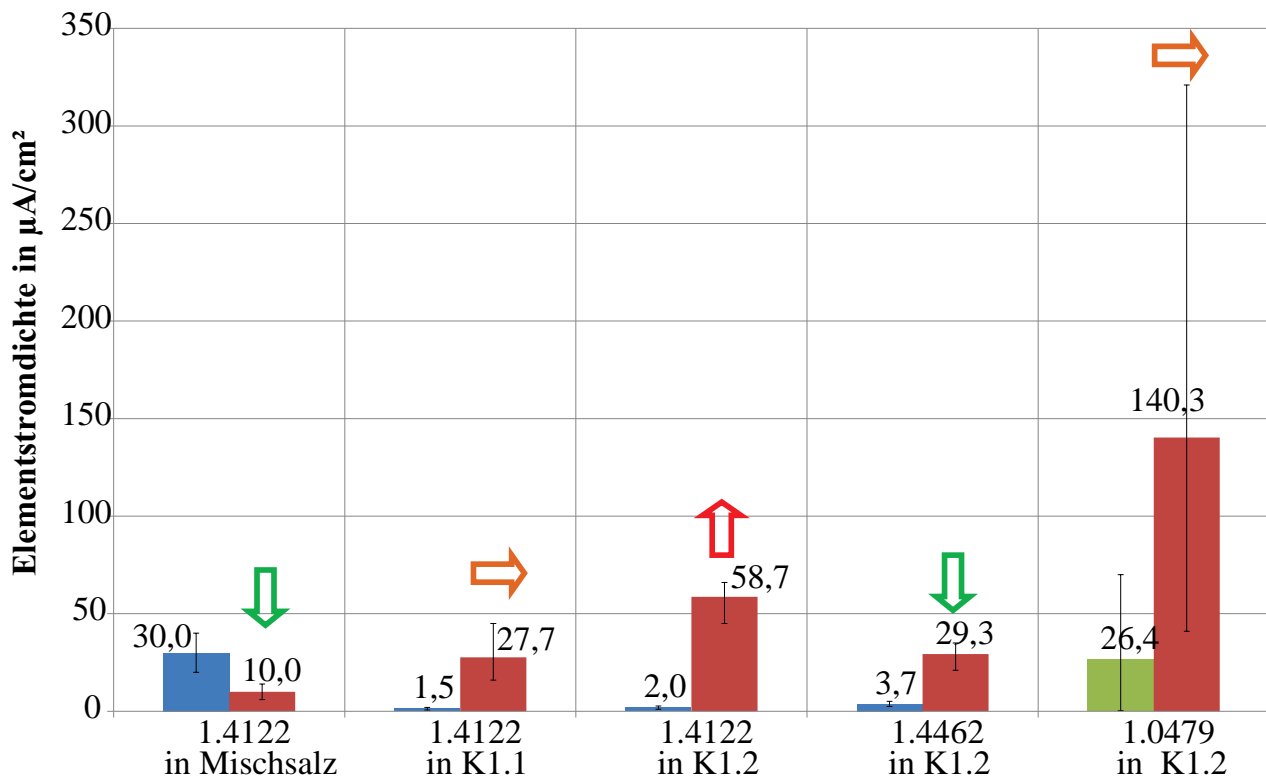


Abbildung 4.53: Elementstromdichte-Messungen der Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.4122 (X39CrMo17-1), 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) und 1.0479 (13Mn6) gegen den Aluminiumguss-Substratwerkstoff. Die Proben wurden der Mischsalzlösung und den künstlichen Abgaskondensaten K1.1 und K1.2 für 24 h ausgesetzt. Der erste Messwert wurde nach 10 Minuten und der zweite nach 24 Stunden Tauchzeit aufgenommen. Die Pfeile deuten auf eine fallende, steigende oder gleichbleibende Tendenz bei der Entwicklung der Elementstromdichte nach 24 h Messzeit hin.

4.4 Kavitations-Erosionsverschleiß

Den akkumulierten Masseverlust, resultierend aus Kavitationsbeanspruchung der LDS-Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.4021 (X20Cr13), 1.4034 (X46Cr13) und 1.4122 (X39CrMo17-1), zeigt Abbildung 4.54. Es werden jeweils die Honvarianten A (hohe Bearbeitungskraft) und B (niedrige Bearbeitungskraft) miteinander verglichen. Bis auf die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4021 (X20Cr13) in Honvariante A zeigt keine der Proben eine Inkubationsphase beim Masseverlust. Den niedrigsten Masseverlust nach 100-minütiger Kavitationsbeanspruchung zeigt die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) in Honvariante B mit ca. 7 mg. Den höchsten Masseverlust zeigt die Beschichtung mit demselben Werkstoff nach Honung A (10,6 mg). Ein besonders stark ausgeprägter Unterschied zwischen den Honungen bezüglich des akkumulierten Masseverlusts ist bei den anderen Beschichtungen nicht feststellbar, alle bewegen sich zwischen Werten von 9 bis knapp über 10 mg.

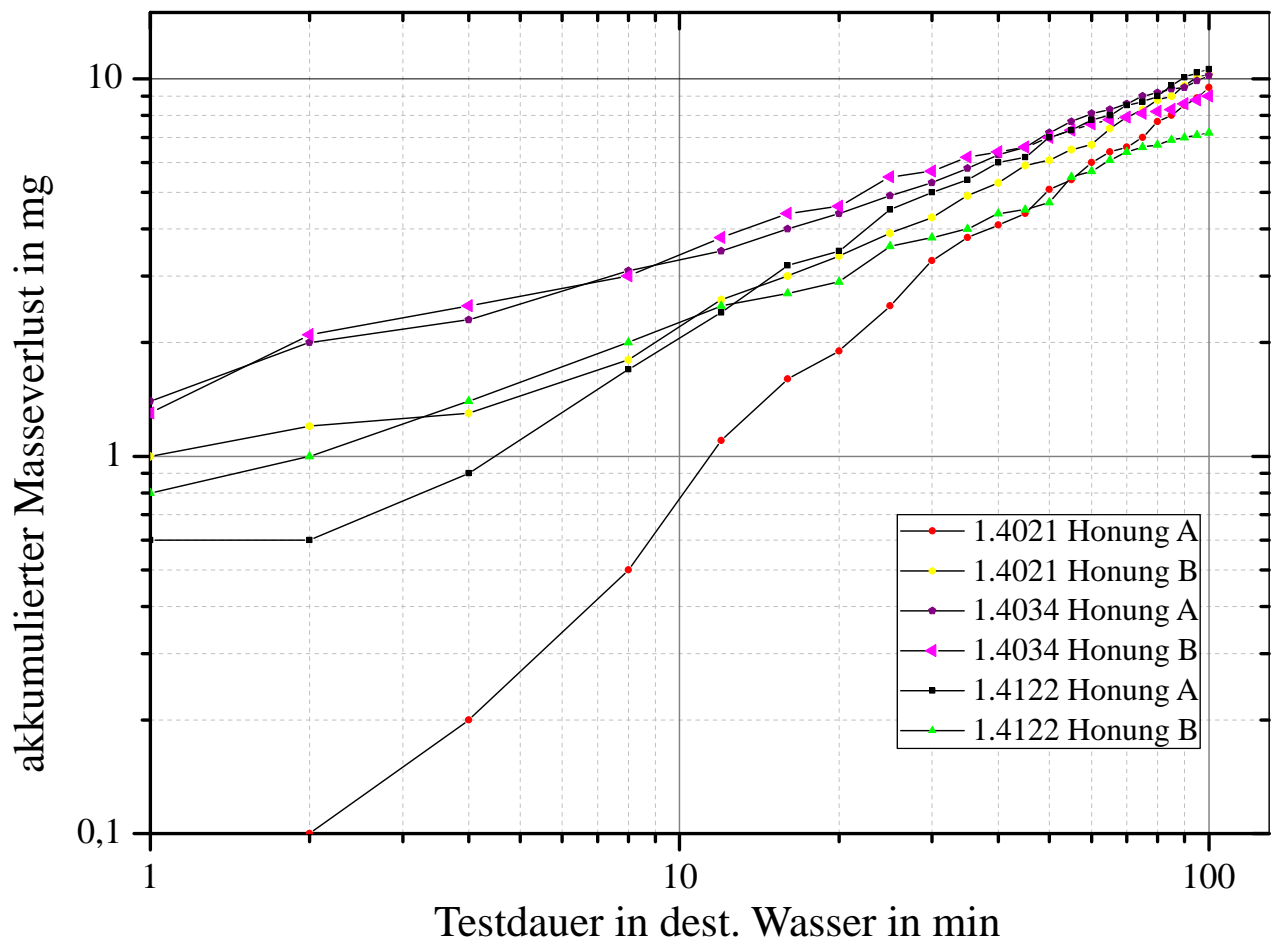


Abbildung 4.54: Akkumulierter Masseverlust der LDS-Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.4021 (X20Cr13), 1.4034 (X46Cr13) und 1.4122 (X39CrMo17-1) mit Honung A und B nach 100 Minuten Kavitationsbeanspruchung in destilliertem Wasser bei 20 °C.

Die typische Erscheinungsform von Kavitations-Erosionsverschleiß bei LDS-Spritzschichten ist Abbildung 4.55 zu entnehmen. Sie zeigt die Oberfläche der LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4021 (X20Cr13) und Honung A nach 100 Minuten Kavitationsbeanspruchung in destilliertem Wasser im Sekundärelektronenkontrast im REM. Einzelne Splats sind aus der Oberfläche herausgelöst worden. Es werden auch Bruchkanten auf Splats deutlich, deren Flanken zur Oberfläche ragen. Es sind zahlreiche Splatgrenzflächen erkennbar, die netzartig auf der Oberfläche verteilt sind. Es ist davon auszugehen, dass sie durch die starke Druckbelastung der Mikrojets beim Kavitieren bereits angelöst worden sind und bei weiterer Beanspruchung ebenfalls von der Oberfläche entfernt werden.

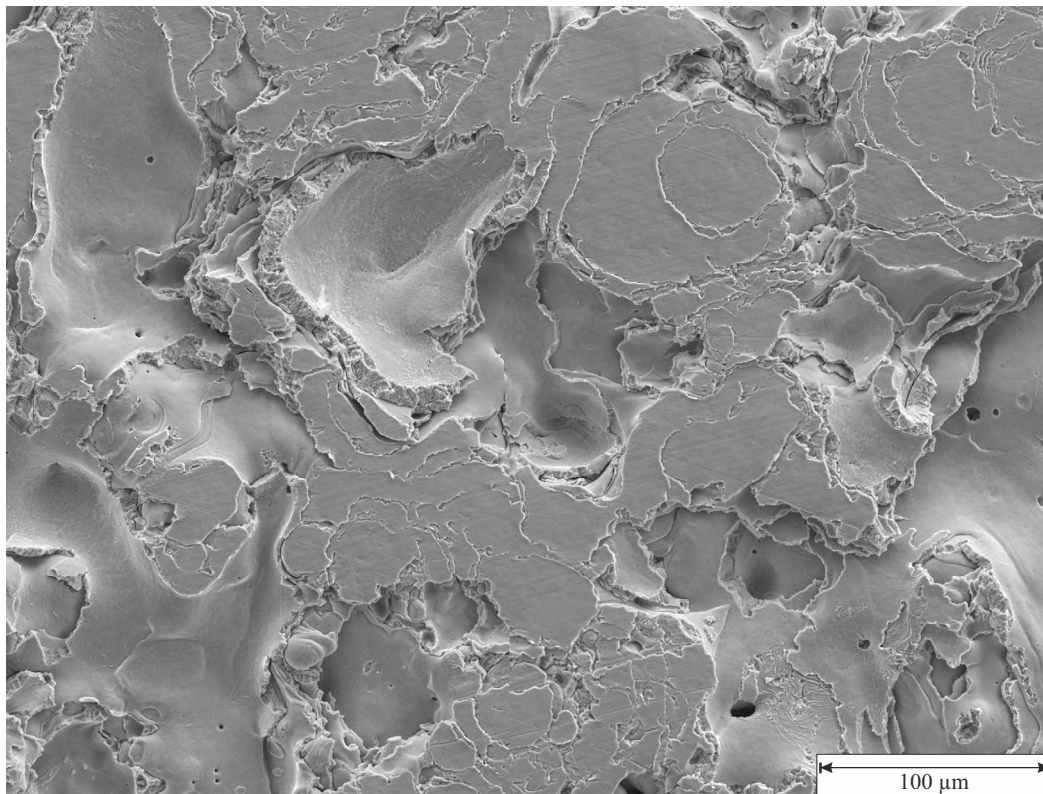


Abbildung 4.55: Oberfläche der LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4021 (X20Cr13) und Honung A nach 100 Minuten Kavitationsbeanspruchung in destilliertem Wasser bei 20 °C; Sekundärelektronenkontrast im REM.

4.5 Ertragbare Lasten und Gleitverschleiß im Tribometerversuch

Abbildung 4.56 und Abbildung 4.57 zeigen den Laufbahnverschleiß und die ertragbaren Lasten (gestrichelte Linien) der LDS-Beschichtungen mit den martensitischen Chromstählen 1.4021 (X20Cr13), 1.4034 (X46Cr13), 1.4122 (X39CrMo17-1) und 1.4112 (X90CrMoV18) bei Honung A und B. Der Laufbahnverschleiß bei maximal ertragbarer Last ist als Mittelwert aus drei Messungen dargestellt. Die SRV-Linerproben sind gegen GDC[®]-Kolbenringsegmente gelaufen. Die höchste ertragbare Last im Falle von Honung A erreicht die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4021 (X20Cr13) mit 650 N. Sie zeigt keinen messbaren Verschleiß bei Normalkräften von 200, 300 und 350 N. Alle anderen Beschichtungen weisen im Normalkraftbereich von 200 bis 450 N Verschleißvolumina im Bereich von 1 bis $3 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$ auf. Die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4112 (X90CrMoV18), die praktisch vollständig austenitisch erstarrt ist, erreicht mit 150 N die geringste Fresslast im Vergleich.

Im Falle von Honung B (Abbildung 4.57) erreicht die Schicht mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) die höchste ertragbare Last von 750 N. Es fällt auf, dass alle anderen Beschichtungen bei Honung B bis auf 1.4112 (X90CrMoV18) eine niedrigere ertragbare Last als bei Honung A erreichen. Im Vergleich zu Honung A zeigen alle Beschichtungen bis auf 1.4122, die im Volumen mit 62 % Restaustenit erstarrt ist, höheren Laufbahnverschleiß bei allen Normalkräften oberhalb von 250 N.

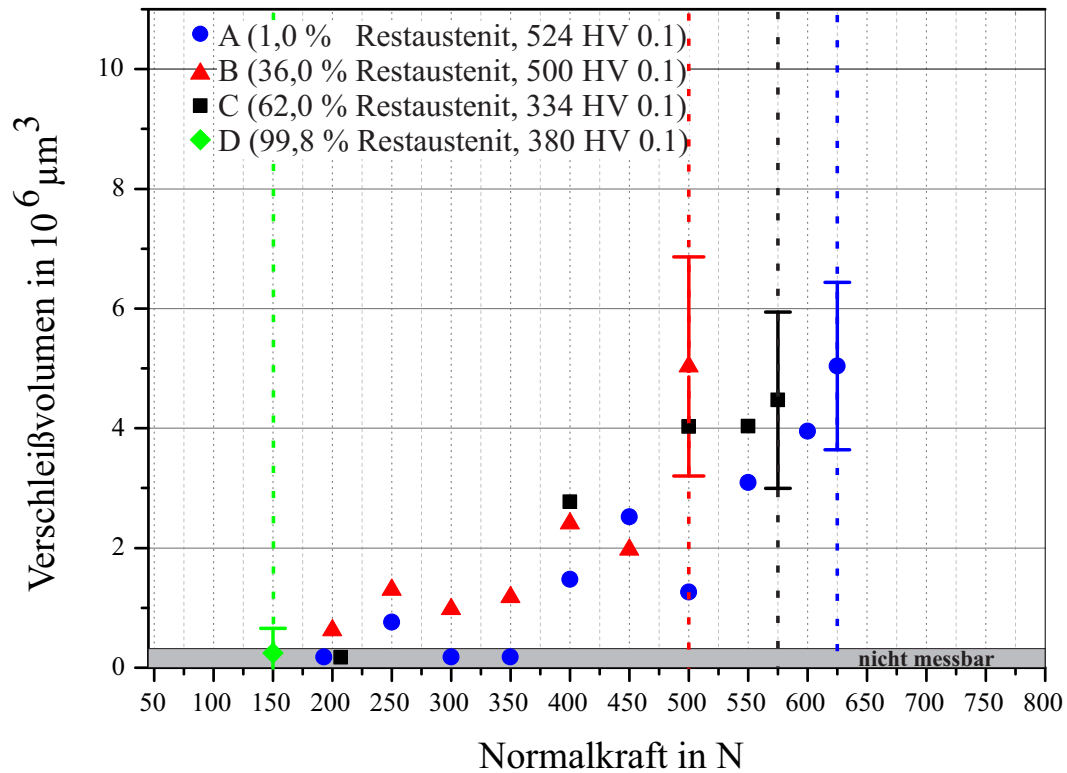


Abbildung 4.56: Ertragbare Lasten (gekennzeichnet durch gestrichelte Linien) und Verschleißvolumina der LDS-Beschichtungen mit den Werkstoffen A) 1.4021 (X20Cr13), B) 1.4034 (X46Cr13), C) 1.4122 (X39CrMo17-1) und D) 1.4112 (X90CrMoV18) bei Honung A gegen GDC[®]-Kolbenringsegmente.

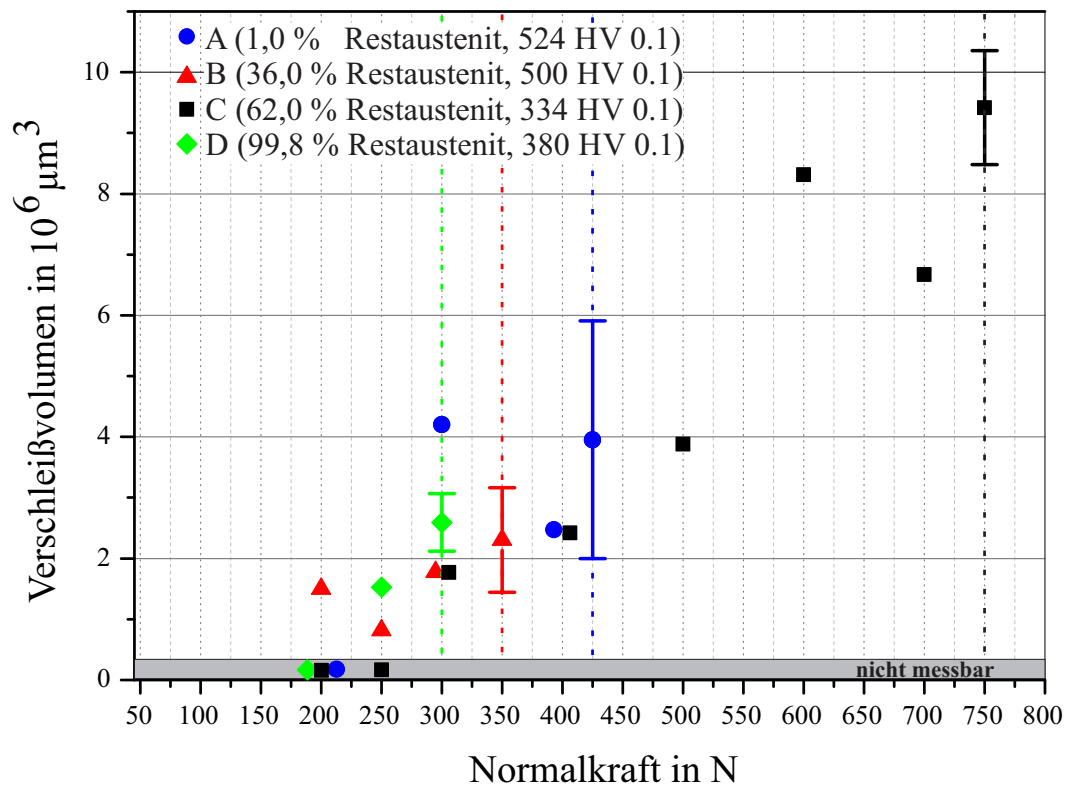


Abbildung 4.57: Ertragbare Lasten (gekennzeichnet durch gestrichelte Linien) und Verschleißvolumina der LDS-Beschichtungen mit den Werkstoffen A) 1.4021 (X20Cr13), B) 1.4034 (X46Cr13), C) 1.4122 (X39CrMo17-1) und D) 1.4112 (X90CrMoV18) bei Honung B gegen GDC[®]-Kolbenringsegmente.

Die SRV-Ergebnisse der alternativen Werkstoffauswahl sind in Abbildung 4.58 und Abbildung 4.59 aufgeführt. Da der Werkstoff 1.4057 (X17CrNi16-2) als einziger martensitischer Chromstahl in der Werkstoffauswahl dieser Arbeit mit Nickel legiert ist, werden die SRV-Ergebnisse der Beschichtung (nur Honung A) hier dargestellt. Die Beschichtung erreicht gegen GDC[®]-Kolbenringsegmente trotz eines martensitischen Gefüges mit 17 % Restaustenit eine maximal ertragbare Last von 275 N. Der Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) weist mit 250 N (Honung A) bzw. 275 N (Honung B) geringere ertragbare Lasten als die Beschichtungen mit den martensitischen Chromstählen auf. Der hohe Laufbahnverschleiß ist ebenfalls auffällig (die Skala der Ordinate wurde angepasst, vgl. Abbildung 4.56 und Abbildung 4.57). Für die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4316 (X1CrNi19-9, nur Honung A) konnte keine Fresslast ermittelt werden (<50 N), der Verschleiß nimmt hier bereits bei geringen Lasten hohe Werte an. Die Beschichtungen mit dem Maraging-Stahl 1.6356 (X2NiCoMoTi18-12-4) erreichen mit 400 N (Honung A) bzw. 450 N (Honung B) die höchsten ertragbaren Lasten der alternativen Werkstoffauswahl. Der Laufbahnverschleiß ist dabei auf niedrigem Niveau angesiedelt. In Abbildung 4.59 sind die Ergebnisse der Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.4462 nach Honung B und 1.4316 nach Honung A gegen DLC-Kolbenringsegmente dargestellt. Im Vergleich zu den Ergebnissen gegen GDC[®]-Kolbenringsegmente zeigen beide Beschichtungen erst ab höheren Normalkräften Verschleiß und erreichen sehr hohe ertragbare Lasten (1.4316: 800 N, 1.4462: 1000 N, wobei nicht über Normalkräften von 1000 N gemessen wurde).

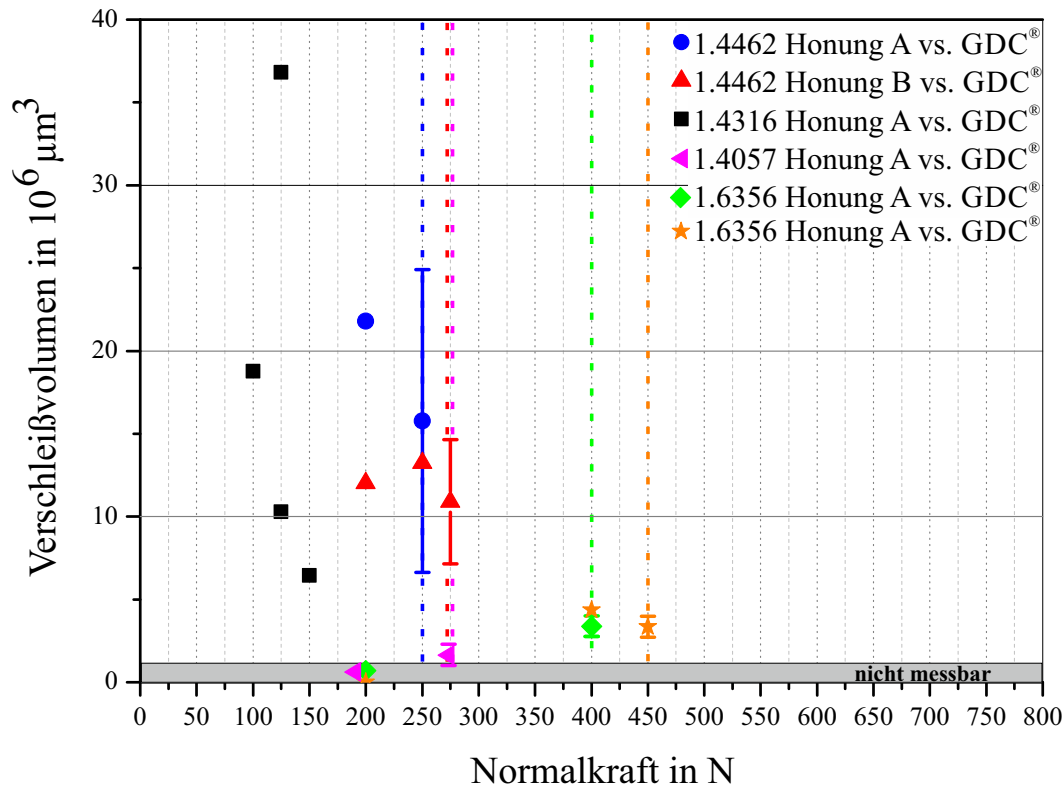


Abbildung 4.58: Ertragbare Lasten (gekennzeichnet durch gestrichelte Linien) und Verschleißvolumina der LDS-Beschichtungen der alternativen Werkstoffauswahl mit den Werkstoffen 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3, Honung A und B), 1.4316 (X1CrNi19-9, nur Honung A) und 1.6356 (X2NiCoMoTi18-12-4 Honung A und B) gegen GDC[®]-Kolbenringsegmente. Die Ergebnisse der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4057 (X17CrNi16-2, nur Honung A) sind hier aufgeführt, da er als einziger untersuchter martensitischer Chromstahl mit dem Element Nickel legiert ist.

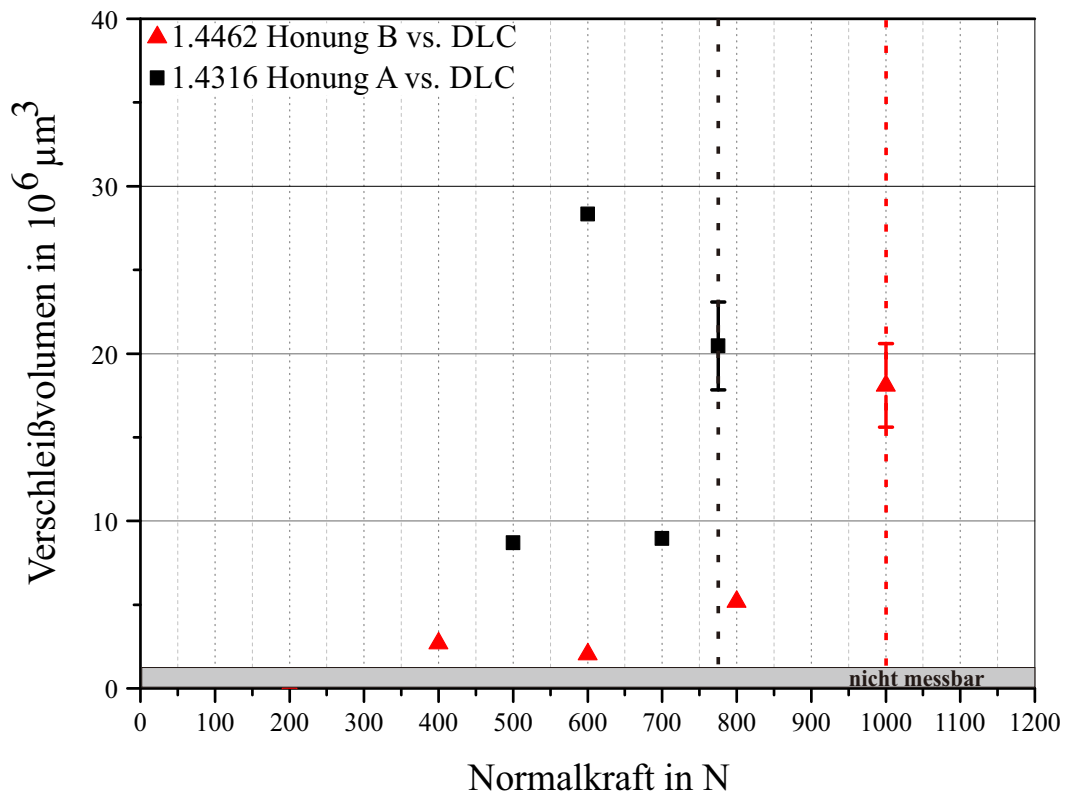


Abbildung 4.59: Ertragbare Lasten (gekennzeichnet durch gestrichelte Linien) und Verschleißvolumina der LDS-Beschichtungen der alternativen Werkstoffauswahl mit den Werkstoffen 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3, Honung B) und 1.4316 (X1CrNi19-9, Honung A) gegen DLC-Kolbenringsegmente.

4.5.1 Beobachtete Verschleißmechanismen im Tribometerversuch

In Abbildung 4.60 ist die Oberfläche einer SRV-Probe im Stereomikroskop und REM (SE-Kontrast) nach Versuch mit 300 N (50 N unterhalb der maximal ertragbaren Last), die mit dem Werkstoff 1.4034 (X46Cr13) beschichtet und Honung B bearbeitet wurde zu sehen. Die Poren sind mit Ölresten bzw. Ölkohle gefüllt, die sich unter der Einwirkung des Elektronenstrahls im REM aufladen. Bei dieser niedrigen Laststufe sind die Honriefen noch deutlich zu erkennen. Abbildung 4.60 zeigt die Oberfläche einer SRV-Probe im Stereomikroskop und REM (SE-Kontrast) nach einem Versuch mit 650 N, die mit dem Werkstoff 1.4021 (X20Cr13) beschichtet und Honung A bearbeitet wurde. Es handelt sich hierbei um eine Probe, die mit der maximal ertragbaren Last dieser Beschichtung gelaufen ist. Die Lauffläche zeigt deutliche Riefen in Richtung des Hubes, und Honriefen sind nicht mehr zu erkennen. In den Vergrößerungen wird deutlich, dass das Material plastisch verformt wurde. In tieferen Mulden sind auch hier Ölrreste vorhanden.

1.4034 Honung B, SRV-Versuch bei 300 N

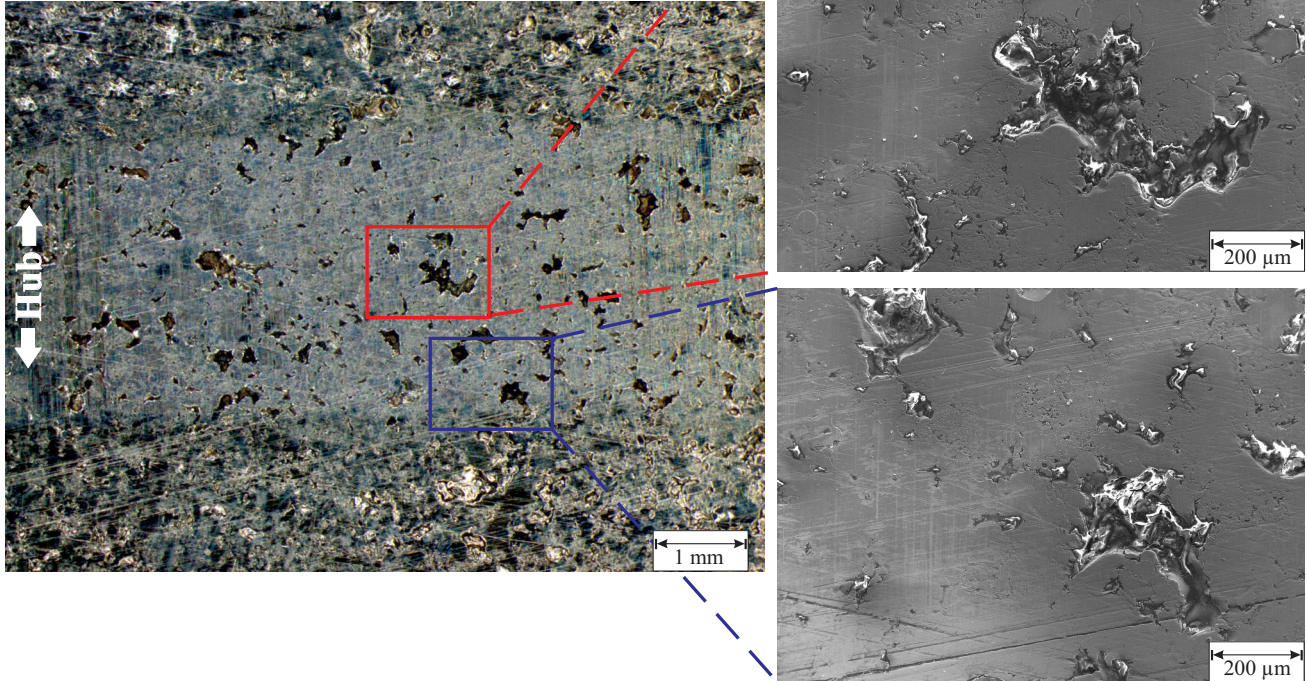


Abbildung 4.60: Oberfläche einer SRV-Probe im Stereomikroskop und REM (SE-Kontrast) nach Versuch mit 300 N (50 N unterhalb der maximal ertragbaren Last), die mit dem Werkstoff 1.4034 (X46Cr13) beschichtet und Honung B bearbeitet wurde.

1.4021 Honung A, SRV-Versuch bei 650 N

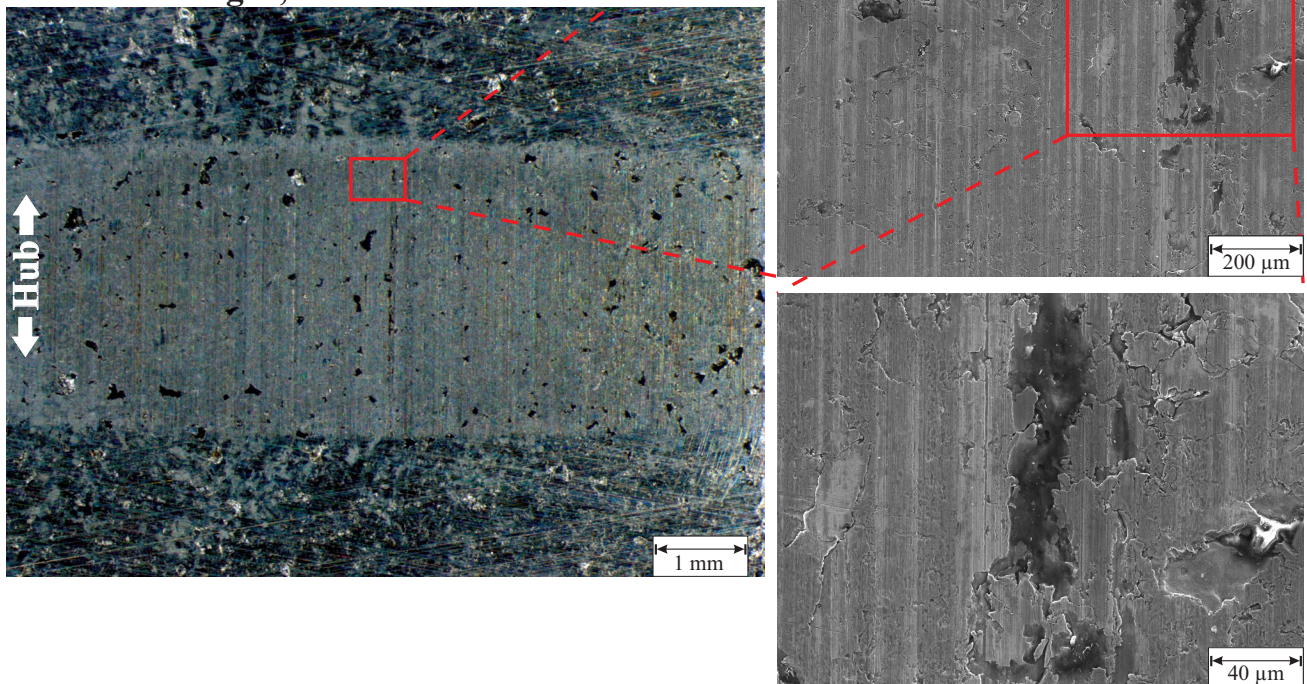


Abbildung 4.61: Oberfläche einer SRV-Probe im Stereomikroskop und REM (SE-Kontrast) nach Versuch mit 650 N (maximal ertragbare Last), die mit dem Werkstoff 1.4021 (X20Cr13) beschichtet und Honung A bearbeitet wurde.

In Abbildung 4.62 ist die Oberfläche einer SRV-Probe nach einem Versuch mit 775 N dargestellt, die mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMoV17-1) beschichtet wurde. Die Probe wurde 25 N über der ermittelten maximal ertragbaren Last gefahren, und es kam zu einem Fresser. In den Aufnahmen oben ist zu erkennen, wie einzelne Splats von der Oberfläche delaminieren (Vergrößerung). Im linken Bildteil ist auch eine mit Ölkohle gefüllte Pore zu erkennen. Diese gibt es auch in dem Bildteil unten links (helle Bereiche, die sich bei der Beobachtung im REM elektrisch aufladen). Hier wird auch eine starke Riefung der Oberfläche deutlich. In der Mitte ist ein Splat zu sehen, der aufgrund der hohen Last im Tribometer gebrochen ist.

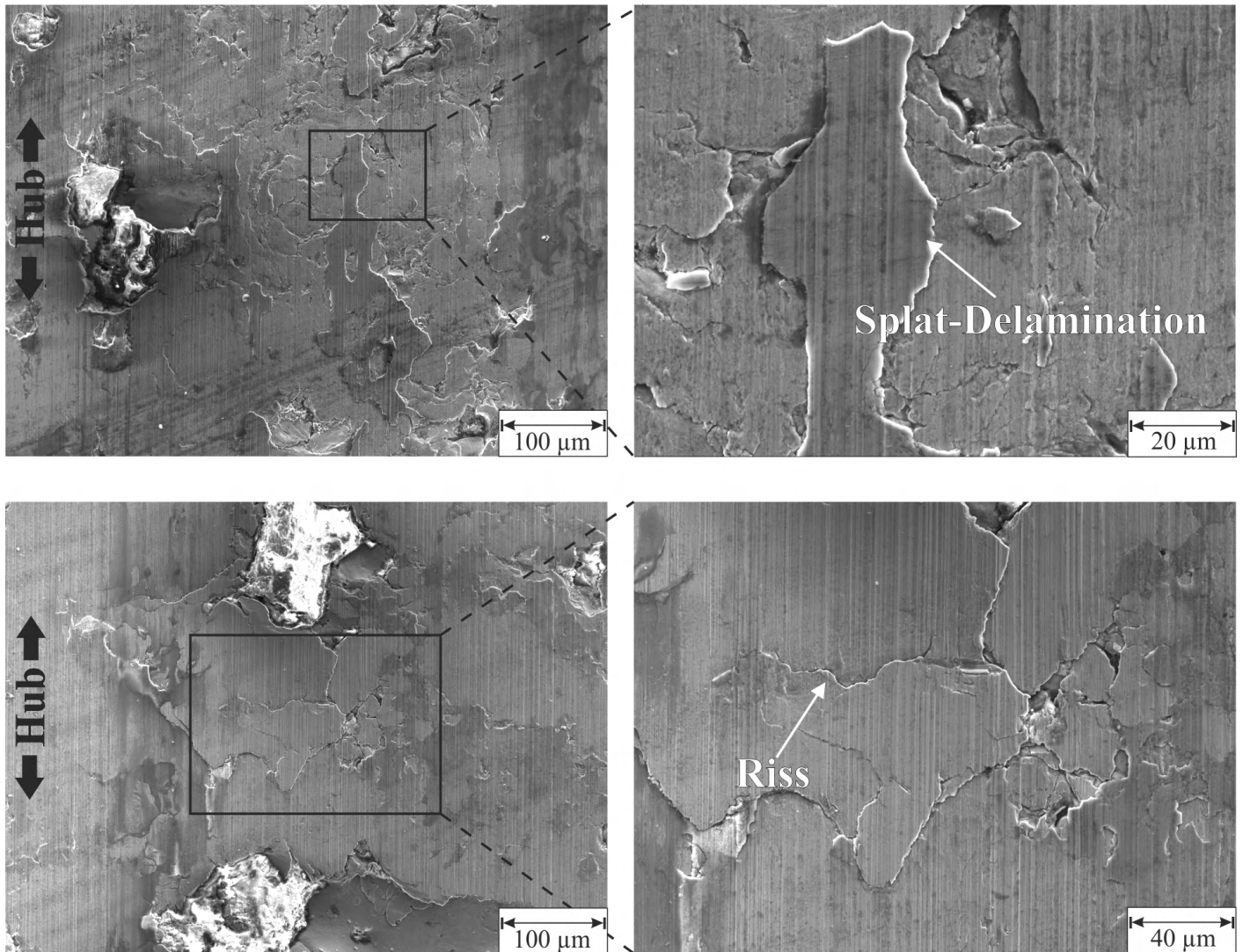


Abbildung 4.62: Oberfläche einer SRV-Probe nach Versuch mit 775 N (Fresser), die mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMoV17-1) beschichtet wurde. Es werden Splat-Delamination (Abb. oben), Risse und Riefen in Hubrichtung beobachtet (unten). Sekundärelektronenkontrast im REM.

Eine stark geriefte und deformierte Oberfläche zeigt eine Probe, die mit dem Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) beschichtet wurde, bereits bei der Startlast von 200 N im SRV-Tribometer. Die Laufbahnprobe ist in diesem Beispiel gegen ein GDC[®] Kolbenringsegment gelaufen. Die Ausbildung einer gleichmäßigen Oberflächenbelegung ist auf diesen Aufnahmen nicht erkennbar. In Abbildung 4.64 ist die Elementverteilung (EDS-Messung) auf der Oberfläche einer SRV-Probe nach einem Versuch mit 275 N Last abgebildet. In den tiefen Verschleißriefen hat sich Kohlenstoff gesammelt. Auf den metallischen Flächen haben sich in ungleichmäßiger Verteilung Calcium und Phosphor niedergeschlagen und die Oberfläche ist oxidiert. Anders zeigt sich die Oberfläche des selben Laufbahnmaterials, wenn es gegen DLC-Kolbenringsegmente läuft. Abbildung 4.65 zeigt einen solchen Versuch bei 800 N Last

im Tribometer. Es sind weder tiefe Riefen noch eine besonders starke Deformation der Oberfläche erkennbar. Dafür ist die Oberfläche gleichmäßig belegt und zeigt Riefen in Richtung des Hubes. Die Elementverteilung der Oberfläche dieser Probe in Abbildung 4.66 weist eine gleichmäßige Verteilung von Elementen aus Öladditiven wie Phosphor und Calcium sowie eine Oxidation der Oberfläche nach.

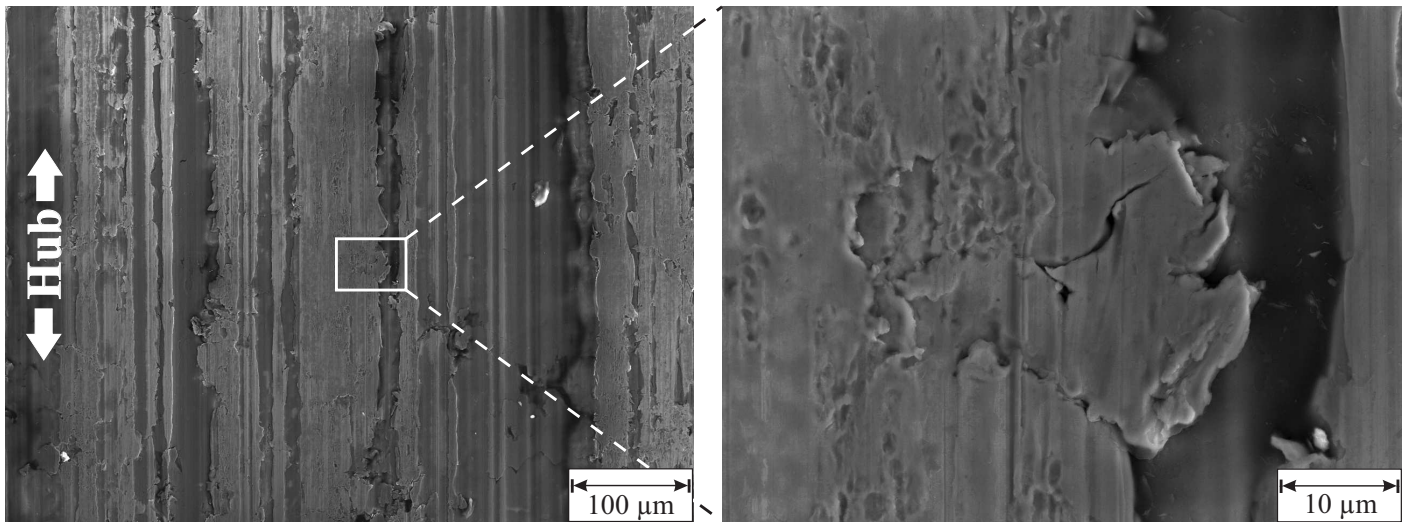


Abbildung 4.63: Oberfläche einer SRV-Probe nach Versuch mit 200 N Last, die mit dem Werkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) beschichtet wurde. Gegenkörper war ein GDC[®]-Kolbenringsegment. Die Oberfläche zeigt tiefe Riefen und stark deformiertes Material. Ein gleichmäßiger Belag der Oberfläche und Honriefen sind nicht sichtbar. Sekundärelektronenkontrast im REM.

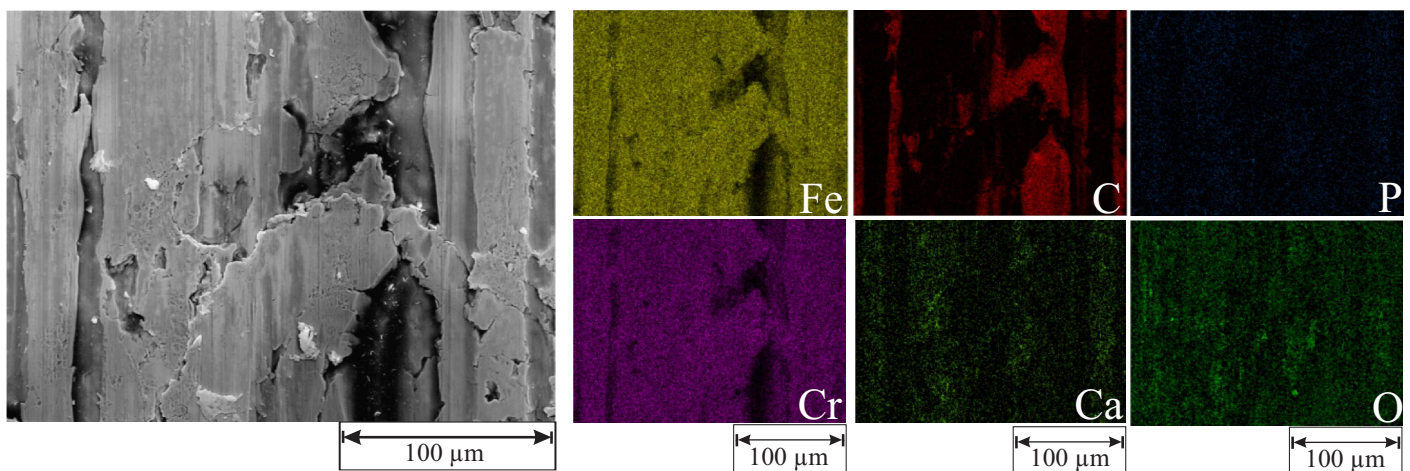


Abbildung 4.64: Elementverteilung auf der Oberfläche einer SRV-Probe nach Versuch mit 275 N Last, die mit dem Werkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) beschichtet wurde. Gegenkörper war ein GDC[®]-Kolbenringsegment. EDS-Messung im REM.

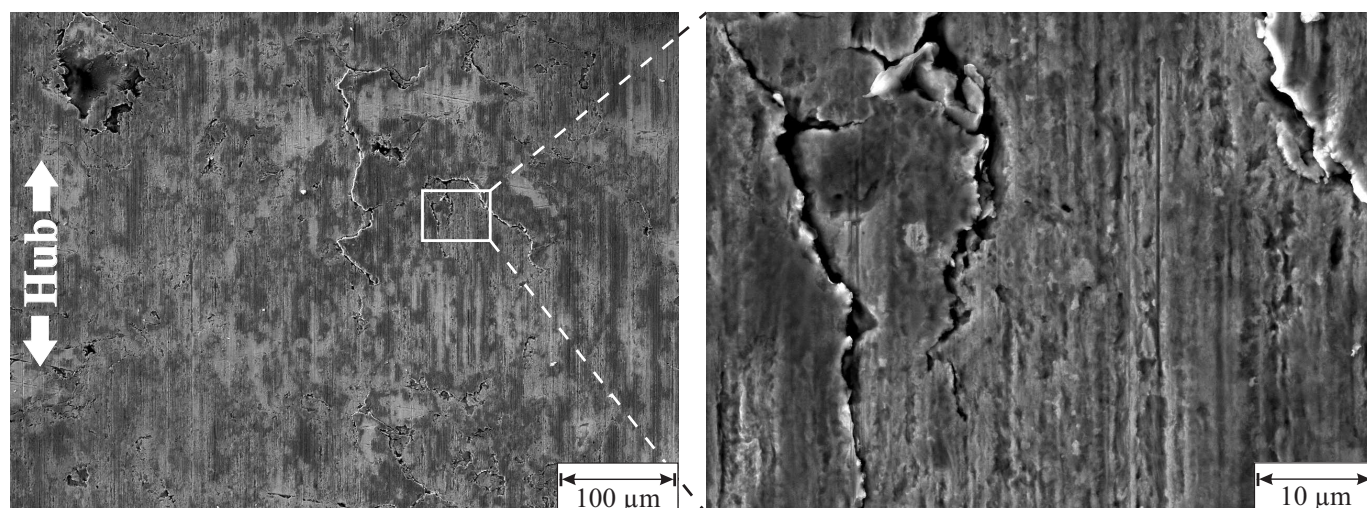


Abbildung 4.65: Oberfläche einer SRV-Probe nach Versuch mit 800 N Last, die mit dem Werkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) beschichtet wurde. Gegenkörper war ein ta-C DLC-Kolbenringsegment. Die Oberfläche ist gleichmäßig belegt und in Richtung des Hubes gerieft. Sekundärelektronenkontrast im REM.

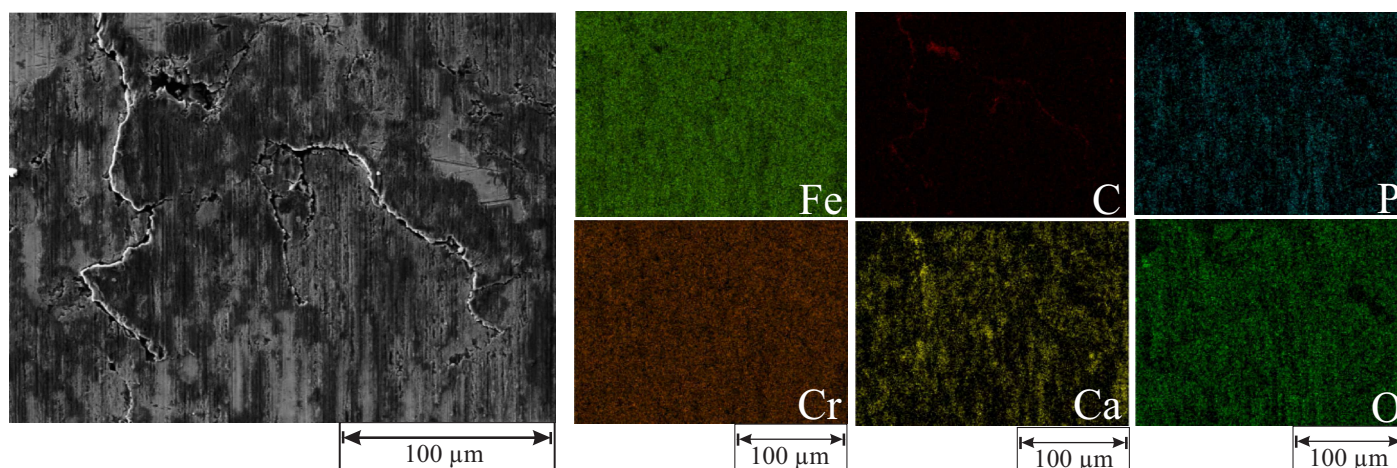


Abbildung 4.66: Elementverteilung auf der Oberfläche einer SRV-Probe nach Versuch mit 800 N Last, die mit dem Werkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) beschichtet wurde. Gegenkörper war ein ta-C DLC-Kolbenringsegment. EDS-Messung im REM.

4.6 Motorläufe

4.6.1 Reibungsuntersuchungen

Die Ergebnisse der Reibleistungsuntersuchungen in Stripstufe 7-8 (Reibung der Kolbengruppe) für die Motorläufe mit der Laufflächenbeschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) zeigt Abbildung 4.67. Die Darstellung erfolgt im linken Teil der Abbildung als Absolutangabe der Reibleistung der Versuchsbeschichtung (gestrichelte Linien) gegen eine Basismessung (durchgezogene Linien). Im rechten Bildteil ist die Reibleistung in einer Delta-Darstellung zur Referenzmessung aufgeführt. Die Reibleistung der Versuchsschicht liegt bei allen Öl- und Wassertemperaturen deutlich über der des Referenzaggregats (Beschichtungswerkstoff auf den Laufflächen 1.0479). Die Abweichungen fallen bei niedrigen Öl- und Wassertemperaturen geringer aus und steigen bei höheren Drehzahlen des Motors an (50 °C: 100 Watt mehr Reibleistung bei 1500 min⁻¹, 110 °C: 400 Watt mehr Reibleistung bei 3500 min⁻¹ im Vergleich zur Referenzbeschichtung).

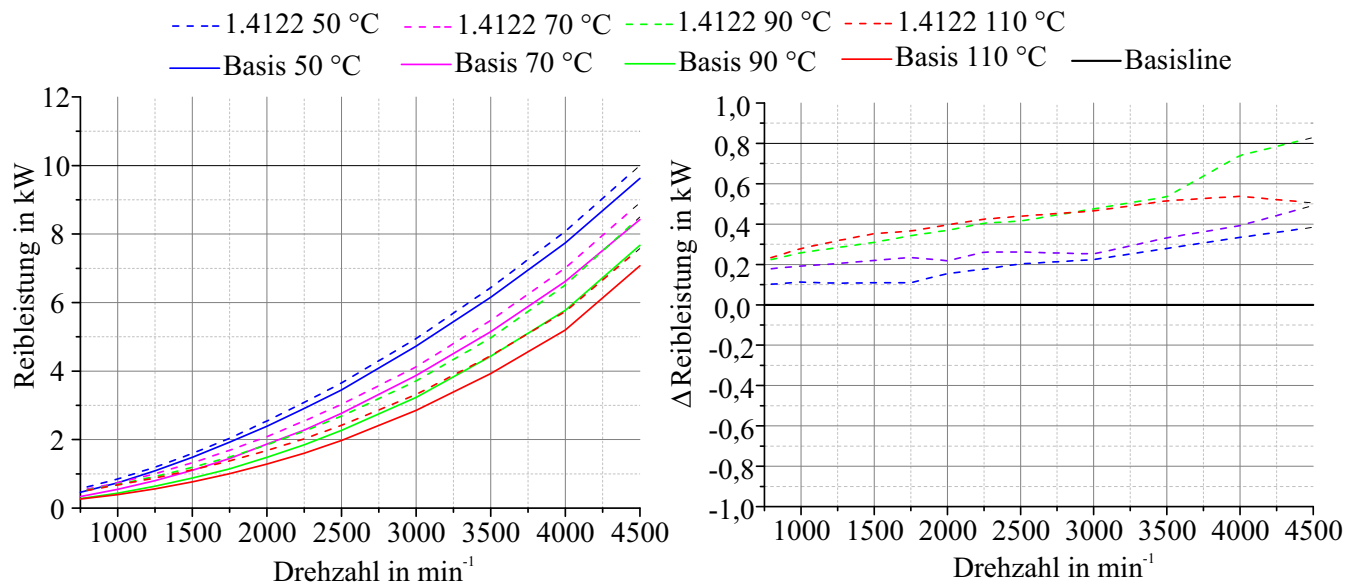


Abbildung 4.67: Reibleistung in Stripstufe 7-8 (Reibung der Kolbengruppe) des Motors, dessen Zylinderlaufflächen mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) beschichtet wurden, im Vergleich zur Basis. Der Motor ist mit GDC®-Kolbenringen gefahren.

Abbildung 4.68 zeigt analog zur vorhergehenden Abbildung die Ergebnisse der Reibungsmessungen für den Motor mit der Beschichtung mit dem Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) im Vergleich zur Basis. Auch diese Laufflächenbeschichtung weist bis auf die Versuche bei 50 °C eine höhere Reibleistung als die Basismessung auf, auch wenn die Abweichungen etwas geringer ausfallen als bei der ersten Versuchsreihe (Schichtwerkstoff 1.4122). Bei den hohen Öl- und Wassertemperaturen von 90 °C und 110 °C fallen auch hier 400 Watt mehr Reibleistung bei 3500 min⁻¹ im Vergleich zur Referenzbeschichtung an.

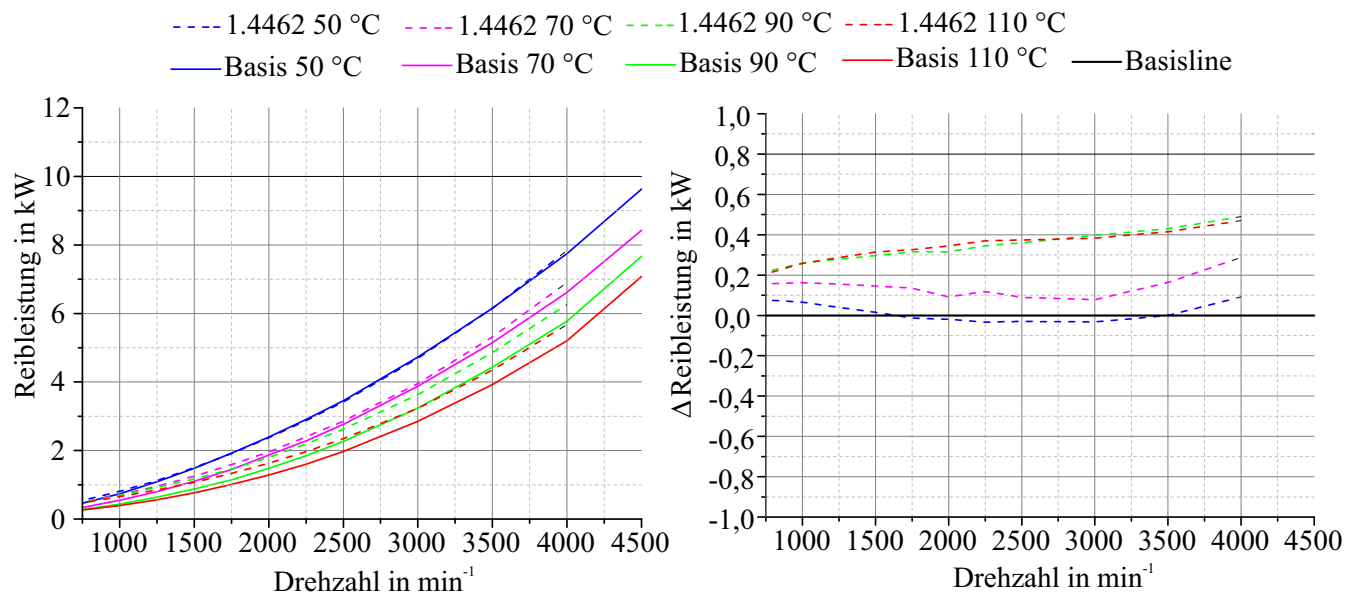


Abbildung 4.68: Reibleistung in Stripstufe 7-8 (Reibung der Kolbengruppe) des Motors, dessen Zylinderlaufflächen mit dem Werkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) beschichtet wurden, im Vergleich zur Basis. Der Motor ist mit GDC®-Kolbenringen gefahren.

4.6.2 Oberflächen nach den Läufen

Oberflächenmessungen mittels Weißlicht-Konfokalmikroskop der LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMoV17-1) nach Honung B vor und nach dem Motorversuch in Stripstufe 7 zeigt Abbildung 4.69. Analog dazu ist die Oberfläche des Motorlaufs mit der Beschichtung des Duplex-Stahls 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) in Abbildung 4.71 vergleichend zur Ausgangsoberfläche dargestellt. Die Beschichtungen beider Werkstoffe weisen über der Höhe des gesamten Zylinders Riefen auf. Die originale Honstruktur ist nicht mehr nachweisbar. Stellenweise ist auch Material angehäuft worden, wie dem Profilschnitt in Abbildung 4.71 zwischen 0,9 und 1,2 mm zu entnehmen ist. Die Verformung der Oberflächen wird auch in den REM-Aufnahmen im Sekundärelektronenkontrast in Abbildung 4.70 und Abbildung 4.72 deutlich. Die Oberflächen beider Beschichtungen zeigen nach dem Lauf zahlreiche Riefen in Hubrichtung und eine starke plastische Verformung.

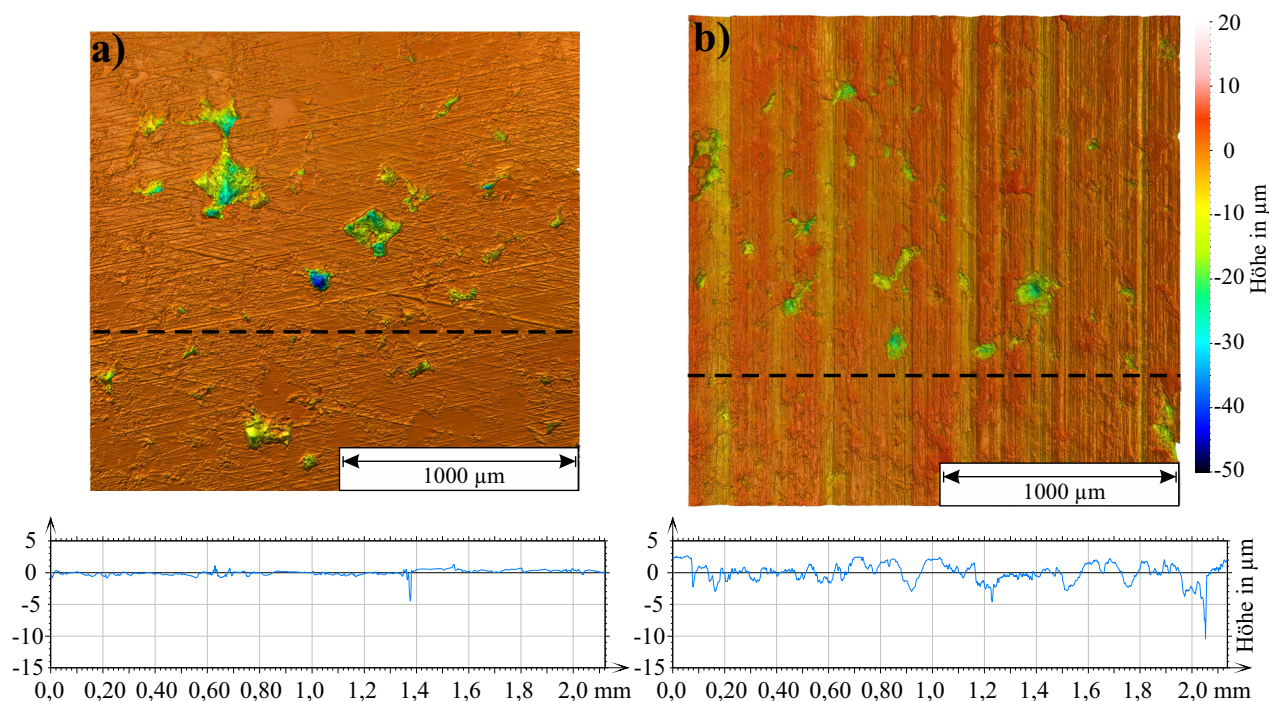


Abbildung 4.69: Oberflächen der LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMoV17-1) Honung B, a) vor und b) nach dem Motorversuch in Stripstufe 7; die Profilschnitte sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

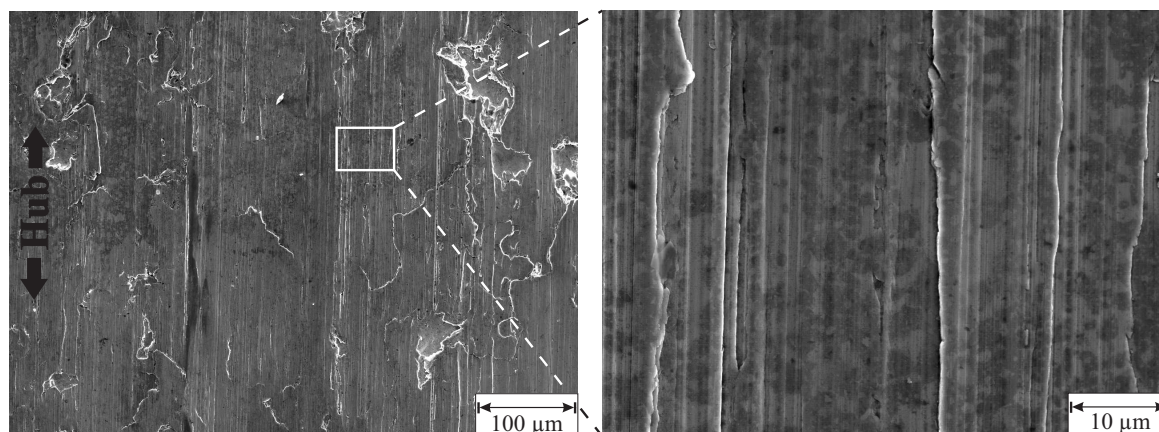


Abbildung 4.70: Oberflächen der LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMoV17-1), Honung B nach dem Motorversuch in Stripstufe 7. Sekundärelektronenkontrast im REM.

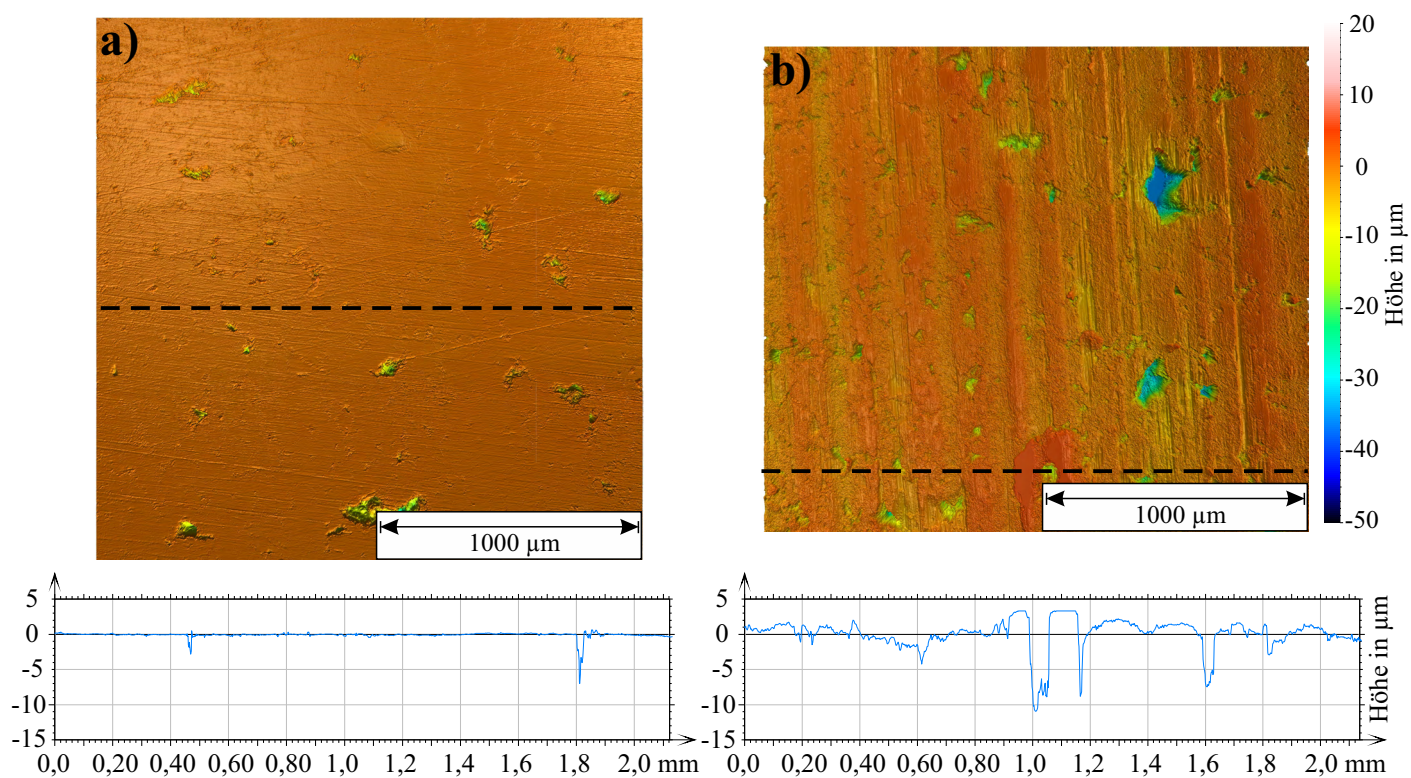


Abbildung 4.71: Oberflächen der LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) Honung B, a) vor und b) nach dem Motorversuch in Stripstufe 7; die Profilschnitte sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

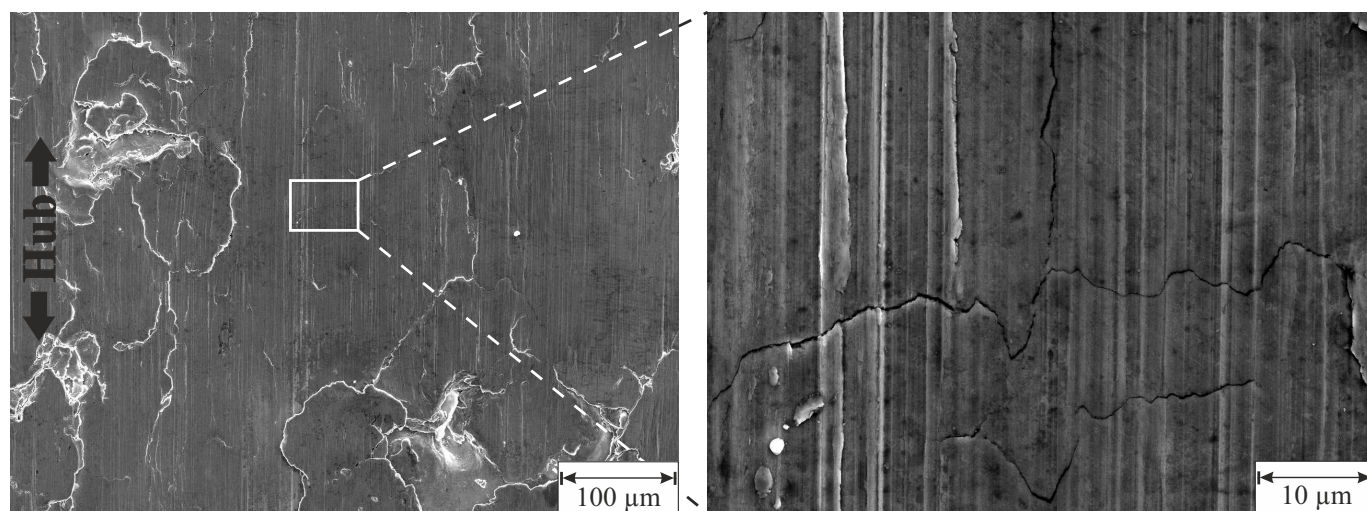


Abbildung 4.72: Oberflächen der LDS-Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3), Honung B nach dem Motorversuch in Stripstufe 7. Sekundärelektronenkontrast im REM.

4.7 Rotations-Reibverschleiß-Untersuchungen

Die in den RRV-Untersuchungen gewonnenen Stribeck-Kurven der LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4057 (X17CrNi16-2) gegen GDC[®]-, CrN-PVD- und DLC-Kolbenringsegmente werden in Abbildung 4.73 wiedergegeben. Vergleichend sind auch Messungen der LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.0479 (13Mn6) gegen GDC[®]-Kolbenringsegmente dargestellt. Es fällt auf, dass die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4057 in allen Paarungen eine im Vergleich zur Basis deutlich höhere Reibung aufweist. Besonders deutlich ist dies gegen CrN-PVD beschichtete Kolbenringe der Fall. Hier herrscht während des gesamten Versuchs Mischreibung. Es wurde auch eine Versuchsreihe gegen Kolbenringsegmente aus nitriertem Stahl (1.4112, X90CrMoV18) gefahren, die aber unmittelbar nach dem Versuchsstart gefressen haben.

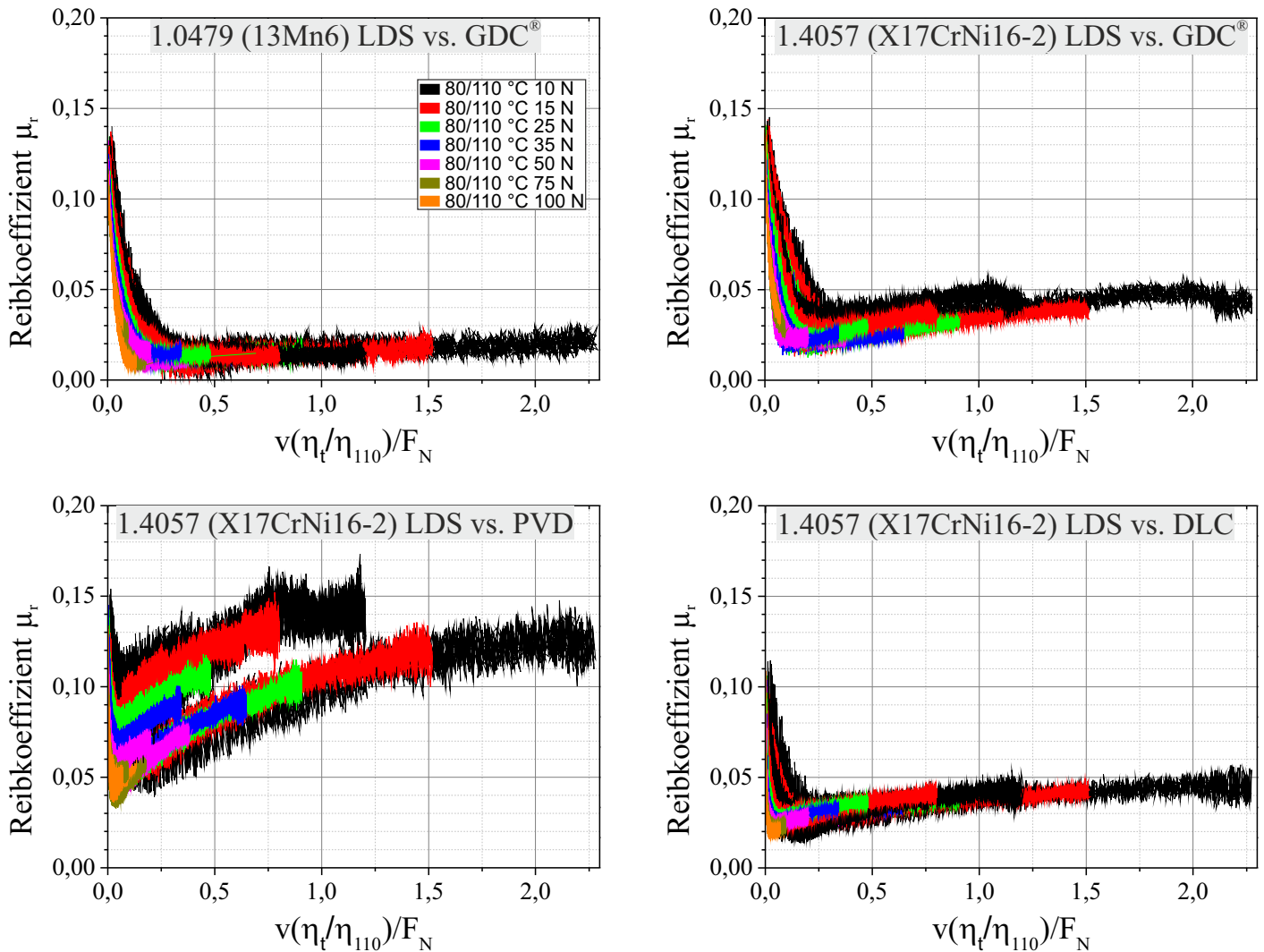


Abbildung 4.73: Stribeck-Kurven aus den RRV-Läufen gegen die Referenz- (LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.0479 (13Mn6) gegen GDC[®]-Kolbenringsegmente) und der LDS-Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4057 (X17CrNi16-2) gegen GDC[®]-, CrN-PVD und DLC-Kolbenringsegmente.

5 Diskussion

5.1 Mikrostruktur, Härte und Topographie der untersuchten LDS-Spritzschichten

Alle untersuchten Spritzschichten erstarrten überwiegend mikrokristallin mit Anteilen nanokristalliner Körner. Dies stimmt mit Ergebnissen überein, die ebenfalls für lichtbogendrahtgespritzte, niedriglegierte Stahlbeschichtungen gemacht wurden, und ist durch die extrem hohen Abkühlgeschwindigkeiten der Werkstoffe beim Auftreffen auf die Substratoberfläche begründet [98, 108–110]. Alle Schichten weisen die für thermische Spritzschichten charakteristischen Oxidlamellen zwischen den Splatgrenzflächen sowie zahlreiche Poren auf. Die mittels EBSD bestimmten Phasenverteilungen der Beschichtungen martensitischer Chromstähle zeigen den großen Einfluss des austenitstabilisierenden Elements Kohlenstoff. Bei hohen Kohlenstoffgehalten wird das Austenitgebiet stark erweitert und außerdem die Martensitfinishtemperatur erheblich herabgesetzt. Bei ca. 0,5 % C findet unter den gegebenen Abkühlbedingungen nur noch eine teilweise Umwandlung des Austenits in Martensit statt (62 % Restaustenit bei der Beschichtung mit dem Werkstoff X39CrMo17-1 auf AlSi-Substrat).

Die Mikrohärtigkeit bewegt sich bei allen Beschichtungen bis auf die des austenitischen Stahls 1.4316 (X1CrNi19-9) auf einem hohen Niveau. Dies ist auch bei den martensitischen Chromstählen der Fall, die überwiegend restaustenitisch erstarrt sind. Die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4112 (X90CrMoV18) wies auf AlSi-Substrat eine Härte von 380 ± 38 HV 0,1 auf, was auf die ultrafeinkristalline Gefügeausbildung (HALL-PETCH Relation), aber auch die interstitielle Verfestigung durch den hohen Gehalt an Kohlenstoff zurückzuführen ist [111]. Die Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.4021 (X20Cr13), 1.4034 (X46Cr13) und 1.4057 (X17CrNi16-2) liegen in ihren Härten auf einem Niveau von ca. 500 HV 0,1, was sich durch ihre überwiegend martensitische Gefügeausbildung erklären lässt. Mittels EBSD-Messungen der Beschichtungen im spritzrauen Zustand können die aus dem Spritzabstand und dem Substratmaterial resultierenden Auswirkungen auf die Gefügeausbildung und Schichtmorphologie erörtert werden. Auf Aluminium-Silizium- und Graugusssubstrat bei 35,5 mm Spritzabstand (Versuchsteile waren hier Buchsen bzw. Zylinderbohrungen mit 83 mm Innendurchmesser) kam es zu einer ähnlichen Schichtmorphologie blockartig erstarrter Splats. Die Phasenverhältnisse zeigen beim Vergleich der Substrate keine nennenswerten Unterschiede. Auf Graugusssubstrat bei 60 mm Spritzabstand wirken die Splats sehr stark eingeformt. Außerdem konnte mittels Korngrößenanalyse nachgewiesen werden, dass die mittleren Kornflächen bei höherem Spritzabstand kleiner sind. Dies erklärt sich aus der höheren Abkühlgeschwindigkeit bei kleineren Spritzpartikeln. Die Partikelgeschwindigkeit beim Lichtbogendrahtspritzen ist bei 60 mm Spritzabstand höher, da der Primärgasstrom die Partikel auf längerer Flugstrecke feiner zerstäuben kann. Dadurch treffen die Spritzpartikel mit deutlich höherer kinetischer Energie auf die Oberfläche und werden stärker eingeformt. Von einer Erstarrung, die von der Wärmeleitfähigkeit des Substratmaterials abhängt, kann nicht ausgegangen werden, da zum Beispiel Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4112 (X90CrMoV18) sowohl auf AlSi- als auch auf GG-Substrat bei 35,5 mm Spritzabstand identische Phasenverhältnisse aufweisen, die Beschichtung auf GG-Substrat bei 60 mm Spritzabstand jedoch weniger Restaustenit enthält. Dies kann auch von der längeren Flugzeit der Spritzpartikel beeinflusst sein, die längere Diffusionswege in den schmelzflüssigen Partikeln ermöglicht.

Die mittels Honverfahren A (hohe Bearbeitungskraft) und B (niedrige Bearbeitungskraft) hergestellten Oberflächen unterscheiden sich in ihrer Topographie nur geringfügig. Hauptunterschied ist die reduzierte Spitzenhöhe Spk, die im Falle von Honung A bei fast allen Schichten höhere Werte als bei Honung B annimmt. Dies mag in der höheren Bearbeitungskraft von Honung A mit einem höheren Anteil von reibender Wechselwirkung begründet sein, die zu einem Aufschmieren von einzelnen Spritzpartikeln und damit zur Bildung von Deckelgraden führt. Eine Auswirkung auf die Laufbahnreibung dieser Deckel wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

5.2 Tribologisch induzierte Veränderungen der Randzone

Mittels instrumentierter Eindringprüfung konnte nachgewiesen werden, dass die Honbearbeitung mit hoher Bearbeitungskraft bei einigen Beschichtungen wie z. B. mit 1.4122 (X39CrMo17-1) zu einer deutlich stärkeren Verfestigung der Randzone der Spritzschichten führte. Andere Schichten zeigten jedoch einen nahezu deckungsgleichen Verlauf nach der Honung, wie z. B. 1.4034 (X46Cr13). Ein deutlicher Unterschied in Eindringmodul und Eindringhärte war nach tribologischer Belastung nicht mehr nachweisbar. Nachfolgende Untersuchungen wurden beispielhaft an der Randzone der Beschichtung des Werkstoffs 1.4122 (X39CrMo17-1) durchgeführt. Die tiefenabhängig mittels Röntgenbeugung gemessenen Eigenspannungen dieser Beschichtung zeigten hohe Druckeigenspannungen in beiden Honvarianten. Die EBSD-Messung der spritzrauen Schicht auf AlSi-Substrat ergab für diese Legierung mit 62 % einen sehr hohen Anteil von Restaustenit im Volumen, der jedoch in einer weiteren EBSD-Messung der Randzone nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Auch mittels Röntgenbeugung konnte kein Restaustenit mehr in geringen Eindringtiefen (minimal 0,3 μm) detektiert werden. Eine Umwandlung von Austenit in GG-Laufflächen bei Motorversuchen konnte auch im Forschungsvorhaben *Tribomutation II* mittels Röntgenbeugung nachgewiesen werden [79]. TEM-Aufnahmen zeigen das nanokristalline Gefüge der Randzonen dieser Beschichtung, die im Falle von Honung B tiefer (ca. 200 nm Tiefe) in den Untergrund reicht als bei Honung A (ca. 100 nm Tiefe). Außerdem zeigt die mittels Honung B bearbeitete Oberfläche keine ausgeprägten Scherbänder wie Honung A im TEM. Im Beugungsmodus konnte nur kubischer Martensit oder Martensit in der Randzone nachgewiesen werden. Diese Anhaltspunkte lassen den Schluss zu, dass der Restaustenit verformungsinduziert bei der Honung in Martensit umwandeln kann. Da auch in verschlissenen Proben aus Tribometerversuchen kein Restaustenit in der Randzone nachgewiesen werden konnte, ist die Beschichtung mit diesem Werkstoff also möglicherweise in der Lage, auch im Motorbetrieb umzuwandeln. Die Ausbildung einer nanokristallinen Randzone, die durch die Honbearbeitung und den Motorlauf entsteht, wurde bereits von HAHN ET AL. für thermische Spritzschichten aus niedriglegiertem und mit Bor legiertem Stahl nachgewiesen [81, 82].

5.3 Verschleiß und Reibung der Spritzschichten im Tribometerversuch

Die Untersuchungen im SRV-Tribometer machen sowohl den Einfluss der Mikrostruktur als auch der Honung auf die Fresstragfähigkeit deutlich. Im Falle von Honung A (hoher Energieeintrag) erreichte die fast vollständig martensitisch erstarrte Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4021 (X20Cr13) die höchste ertragbare Last (625 N). Im Vergleich dazu sinkt diese um 200 N auf 425 N bei Honung B (niedriger Energieeintrag) ab. Die gleiche Tendenz zeigt die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4034 (X46Cr13), die ebenfalls überwiegend martensitisch erstarrte (36 % Restaustenit im Volumen). Dieses Ergebnis bestätigt die Erkenntnisse aus dem Forschungsvorhaben *Tribomutation II*, bei dem eine höhere Bearbeitungskraft bei der Oberflächenendbearbeitung einer GG-Zylinderlaufbahn zu einem niedrigerem Verschleiß im Motor führte. Die höhere Kaltverfestigung und stärkere chemisch-mechanische Legierung der Randzone sind hier vorteilhaft für den späteren Verschleiß der Laufflächen. Diese Beobachtung wurde auch für Oberflächen gemacht, deren durch Bearbeitung veränderte Randzone bereits verschlissen war [79]. Eine Ausnahme bilden die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Beschichtungen, die überwiegend restaustenitisch im Volumen erstarrt sind. Die Schicht mit dem Werkstoff 1.4112 (X90CrMoV18) (99,8 % Restaustenit) erreichte eine Fresslast von 300 N bei Honung B und nur 150 N bei Honung A. Besonders auffällig ist das gute Abschneiden der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) bei beiden Honvarianten, insbesondere jedoch bei Honung B mit niedrigem Energieeintrag. In den Untersuchungen mittels TEM, EBSD, XRD und instrumentierter Eindringprüfung konnten Anhaltspunkte gewonnen werden, warum diese Schicht ein solches Verhalten zeigt. In der Randzone der Beschichtung liegt nur noch wenig Restaustenit vor, direkt auf der Oberfläche ist dieser nicht mehr nachweisbar. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Restaustenit hier in der Lage ist, verformungsinduziert bei der Honung, aber auch unter tribologischer Beanspruchung in Martensit umzuwandeln. Dies wird dadurch

untermauert, dass der Werkstoff nach den SRV-Versuchen bei 400 N keinen Restaustenit im oberflächennahen Bereich (XRD-Messung mit 0,3 bis 0,8 μm Informationstiefe) aufweist. Die Verschleißtiefe bei diesen Proben betrug über 1 μm , sodass der oberste von der Honung beeinflusste Bereich bereits abgetragen war. Mittels instrumentierter Eindringprüfung konnte gezeigt werden, dass die Honvariante A in dieser Schicht zu einer deutlich höheren Verfestigung der Randzone führte. Möglicherweise ist hier die geringere Aufhärtung der Honvariante B vorteilhafter, da sie im Tribometerversuch und entsprechend auch im Motorbetrieb für eine höhere Restkapazität an Verformungs- und Umwandlungsvermögen des Restaustenits sorgt. Der Einfluss des Restaustenits auf das Verschleißverhalten wird in der Literatur unterschiedlich bewertet. In den hier dargestellten Versuchen weisen die Beschichtungen mit niedrigerem Restaustenitgehalt einen höheren Verschleißwiderstand und höhere ertragbare Lasten auf. KIM und KWEON untersuchten niedriglegierte Stähle unterschiedlicher RA-Gehalte bei verschiedenen Laststufen im trockenen Gleitverschleiß. Es zeigte sich zunächst eine Abnahme des Verschleißwiderstands bei Erhöhung des RA-Gehaltes von 6 % auf 30 %. Bei über 30 % Restaustenit nahm der Verschleißwiderstand aber wieder zu [112]. Auch YANG und GARRISON berichten über den positiven Einfluss des Restaustenits bei Zwei- und Dreikörperverschleiß [113].

Der dominierende Verschleißmechanismus bei den in dieser Arbeit durchgeführten SRV-Tribometerversuchen bei niedrigen Normalkräften ist tribochemische Reaktion. Bei höheren Normalkräften werden die Laufflächen in Hubrichtung gerieft, es herrscht also vornehmlich abrasiver Verschleiß. Der untergeordnete Mechanismus ist hier das Mikropflügen. Im Bereich der Fresslasten zeigen die Oberflächen Anzeichen von Oberflächenzerrüttung, und starkem abrasivem Verschleiß (Mikrospanen). Gefressene Oberflächen zeigen Splat-Delaminationen, Risse und eine Verrückung einzelner Splats. Die grundsätzliche hervorragende Eignung von LDS-Spritzschichten aus niedrig legiertem Stahl in Bezug auf Laufbahnverschleiß wies HAHN anhand von Messungen von reversierendem Gleitverschleiß nach. SCHATTAUER zeigt ebenfalls in seiner Arbeit, dass ein 0,9 % C-Stahl, der mittels LDS auf AlSi-Substrat gespritzt wurde, wesentlich höhere Fresslasten erreichte als Laufbahnen aus Alusil[®], Lokalsil[®], Silitec[®] und hartanodisierten Aluminium-Silizium-Legierungen. Die Versuche erfolgten unter kontinuierlichem Gleitverschleiß in einem Cameron Plint-Tribometer [114]. Dieselben Verschleißmechanismen wie in dieser Arbeit wurden auch von HAHN ET AL. bei niedriglegierten, mittels LDS gespritztem Stahl im RGV¹-Tribometer beobachtet [82]. HAHN und FISCHER weisen in In-situ-3-Punkt-Biegeversuchen nach, dass in den Spritzschichten hervorgerufene Risse in den oxidischen Hartphasen starten und vornehmlich entlang der Splatgrenzflächen verlaufen [98]. EDRISY ET AL. beschreiben für mittels PTWA aufgetragene Spritzschichten aus niedrig legiertem Stahl im Stift-Scheibe-Tribometer gegen Werkzeugstahl ebenfalls tribochemische Reaktion als Verschleißmechanismus bei niedrigen Lasten. Als Schwachstellen der Schichten werden auch hier die Oxidlamellen zwischen den Splats genannt, die bei zu hohen Belastungen spröde brechen können. Bei hohen Lasten findet ein Wechsel der Verschleißmechanismen statt; nun dominiert die Oberflächenzerrüttung in Form von überwiegend plastischer Wechselwirkung der Materialien [115]. Dieselben Mechanismen weisen EDRISY ET AL. auch in Motoren nach, deren Zylinderlaufflächen mit demselben Werkstoff beschichtet wurden und im Betrieb gefressen haben [116].

Verglichen mit den Beschichtungen martensitischer Chromstähle zeigen die Beschichtungen der alternativen Werkstoffauswahl bis auf den Maraging-Stahl einen höheren Verschleiß und niedrigere Fresslasten. Dies liegt in den Gefügestrukturen begründet: Der Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) erstarrt überwiegend ferritisch und weist deshalb einen deutlich niedrigeren Verschleißwiderstand als die Martensite auf. Er zeigt bereits bei niedrigen Lasten schweren abrasiven Verschleiß in Form von Mikrospanen. Gegen DLC-Kolbenringsegmente erreicht die Beschichtung jedoch eine sehr hohe Fressgrenze ohne tiefe Verschleißriefen zu zeigen. Die Beschichtung mit dem austenitischen Stahl 1.4316 (X1CrNi19-9) zeigt einen sehr hohen Verschleiß gegen GDC[®]-Kolbenringsegmente und keine bestimmbare Fressgrenze (<50 N wurde nicht gemessen, da ein Motoreinsatz damit praktisch ausgeschlossen ist).

¹Reversierender Gleitverschleiß

Die mangelnde Eignung austenitischer Stähle für Gleitverschleißanwendungen ist bekannt und ergibt sich aus der kubisch-flächenzentrierten Gitterstruktur mit ihren zahlreichen Gleitsystemen und ihrer hohen Adhäsionsneigung [29]. Gegen DLC-Kolbenringsegmente ist ein Einsatz dieses Werkstoffs bei moderatem Verschleiß bis hin zu hohen Lasten möglich. Mittels EDS-Untersuchungen der Oberflächen der Beschichtung mit dem Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) konnte gezeigt werden, dass es bei Versuchen gegen DLC-Kolbenringsegmente zu einer homogenen Tribofilmausbildung kommt. ABDULLAH TASDEMIR ET AL. stellen in ihrer Arbeit fest, dass das positive Verhalten von ta-C DLC gegen Stahl von der Additivierung des verwendeten Schmieröls und insbesondere von ZnDTP abhängt [117]. Gegen GDC®-Kolbenringsegmente findet diese Tribofilmausbildung nur bedingt statt. Hier werden die Laufflächen stark gerieft und die Belegung mit Schmieröladditiven auf der Oberfläche ist aufgrund des hohen Verschleißes ungleichmäßig. Eine Möglichkeit, den Verschleißwiderstand von Spritzschichten austenitischer oder Duplex-Stähle zu erhöhen, wäre es, über den Einsatz von Fülldrähten die Schicht mit Hartphasen zu verstärken. KAEWSEI ET AL. erhöhten die Härte einer mittels Flammgespritzen applizierten Schicht nichtrostenden Stahls durch Beigabe von Kohlenstoffnanoröhrchen um 50 %. Dadurch konnte die Verschleißrate im Stift-Scheibe-Tribometer um 50 % reduziert werden [118]. SONG ET AL. setzten erfolgreich Al_2O_3 - ZrO_2 -Oxide in plasmagespritzten Zylinderlaufflächen aus Stahl ein [119]. DELLAIRE ET AL. untersuchten die Verschleißresistenz des nichtrostenden Stahls AISI 304 (1.4301, X5CrNi18-10), der mittels Lichtbogendrahtspritzen auf Stahlsubstrat gegeben wurde. Einige Varianten enthielten TiB_2 als Hartstoff, der dem Prozess in Form von Fülldrähten zugeführt wurde. Neben Druckluft wurde auch Argon als Zerstäubergas eingesetzt und der Verschleißwiderstand wurde im Trockensand-Gummirad-Abrasions-Test ermittelt. Die mit Hartstoff versetzten Varianten zeigten den niedrigsten Verschleiß, und die mittels Druckluft gespritzten Schichten wiesen Vorteile beim Verschleiß gegenüber denen mit Argon auf. Dies wird auf den höheren Oxidgehalt der mittels Druckluft verspritzten Varianten zurückgeführt [120].

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass eine Korrelation von Härte im Volumen und ertragbarer Last unzureichend ist, da die Mikrostrukturen der Randzone und des Volumens ausschlaggebend sind. Es sei an dieser Stelle festgehalten, dass alle Beschichtungen bis auf 1.4316 in Bezug auf die Fresstragfähigkeit gegen GDC®-Kolbenringsegmente die Anforderungen erfüllen (105 N entsprechen im SRV-Tribometer einer Belastung von 175 bar Zünddruck im Motor).

5.4 Übertragung der Ergebnisse im Tribometer auf den Motorversuch

Im Motorversuch haben die Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1), der im SRV-Tribometer in Honvariante B die höchste Fresslast erreicht, und 1.4462 (X2CrNiMo22-5-3), der die höchste Korrosionsbeständigkeit aufwies, nicht überzeugt. Beide Varianten zeigen eine deutlich höhere Reibung als die Serienbeschichtung und sind nach dem praktisch lastfreien Schlepplauf, bei dem die Kolbenringe nur mit der Vorspannung an die Laufflächen gedrückt werden, stark gerieft und plastisch verformt. Mit dem RRV-Tribometer konnte aufgezeigt werden, dass eine vergleichbare Beschichtung (1.4057, X17CrNi16-2) eine deutlich höhere Reibung gegen GDC®-Kolbenringsegmente aufweist als eine Beschichtung aus niedriglegiertem Stahl (1.0479, 13Mn6). Besonders auffällig war das schlechte Abschneiden gegen CrN-PVD-beschichtete Kolbenringsegmente und Ringe aus nitriertem Stahl. Bei Letzterem war ein normaler Versuchsablauf nicht möglich, es kam bereits nach kurzer Zeit zu einem Fresser. Da die Oberflächentopographien in Bezug auf die Rauheit dem Serienstand entsprechen, muss dieses Verhalten in der Zusammensetzung der Schichten begründet sein. Möglicherweise wird die Adhäsionsneigung durch das Legierungselement Chrom in den Spritzschichten zum verchromten Kolbenring erheblich gesteigert. Die Kraft, mit der die Ringe im Motorversuch und RRV-Tribometer an die Laufbahnen gepresst werden, ist zwar geringer als im SRV-Versuch, die Gleitgeschwindigkeiten sind jedoch sehr viel höher. Hier wird die komplette Stribeck-Kurve durchfahren, wohingegen im SRV-Tribometer Gleitgeschwindigkeiten von deutlich unter 1 m/s herrschen.

5.5 Korrosionsmechanismen im Polarisations- und Immersionsversuch

Die höchste Korrosionsbeständigkeit im Schwefelsäureelektrolyten wiesen die Beschichtungen mit den Werkstoffen 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) und 1.4316 (X1CrNi19-9) auf. Sie lagen in Bezug auf die Korrosionsstromdichte auf dem Niveau des Vollmaterials des Werkstoffs 1.4021 (X20Cr13). Auffällig ist hier auch der deutlich ausgeprägte Passivbereich ohne Fluktuationen. Beschichtungen mit Werkstoffen geringeren Chromgehalts zeigten einen instabilen Verlauf der Stromdichte im Passivbereich, der auch einen kleineren Potentialbereich abdeckte, als jener der Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3). Als Korrosionsmechanismus konnte auf mikrostruktureller Ebene interkristalline Korrosion ausgemacht werden; Spannungsrisskorrosion ist aufgrund hoher Druckeigenstressungen in den gehonten Schichten auszuschließen. Auf Makroebene wurde deutlich, dass für die Korrosion insbesondere die Splatgrenzflächen einen bevorzugten Angriffspunkt darstellen. Hier kann sich, dem Mechanismus der Spaltkorrosion folgend, der Elektrolyt ansäuern und das Material so besonders stark schädigen. Im Vergleich zum Vollmaterial, das poliert wurde um die bestmögliche Korrosionsbeständigkeit zu gewährleisten, wiesen die Spritzschichten eine deutlich höhere Korrosionsstromdichte auf; üblicherweise lag diese um eine Größenordnung höher. Beim Messen der Polarisationskurve zurück in kathodische Richtung stieg die Korrosionsstromdichte aber auch bei Vollmaterial an, wenn die Oberfläche durch den korrosiven Angriff zuvor aufgeraut wurde. HOFMAN ET AL. untersuchten nichtrostende Stahlschichten der Güte AISI 316 (1.4401, X5CrNiMo17-12-2), die mittels Lichtbogendraht-, Plasma- und Hochgeschwindigkeitsflammspritzen auf niedriglegiertes Stahlsubstrat gespritzt wurden. Die Versuche wurden im 0,5 Mol Schwefelsäureelektrolyten mittels zyklischer Voltammetrie durchgeführt. Auch sie stellten einen deutlichen Anstieg der Korrosionsstromdichte der Schichten im Vergleich zu Vollmaterial fest. Dabei zeigten LDS-Schichten, die mit Argon als Zerstäubergas gespritzt wurden, eine wesentlich bessere Korrosionsbeständigkeit als Schichten, die mittels Druckluft aufgetragen wurden. Die Autoren führen dies auf den deutlich geringeren Oxidationsgrad der Argon-Spritzschichten zurück. Ein substratabhängiges Verhalten wurde nicht festgestellt, da die Schichten auch ohne Substrat und auf artgleichem Vollmaterial (AISI 316) untersucht wurden und die elektrochemische Antwort identisch war. Die beste Korrosionsbeständigkeit wies die mittels Hochgeschwindigkeitsflammspritzen hergestellte Schicht auf. Dies gründet auf der niedrigen Porosität der mit diesem Verfahren gespritzten Schichten und dem niedrigen Oxidationsgrad, der aufgrund der geringen Verweilzeit der Spritzpartikel in Luft hier so gering ist [121].

Es wird deutlich, dass nicht nur der ausgewählte Werkstoff, sondern auch die beim Beschichten gewählten Prozessgrößen einen wesentlichen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Spritzschichten haben. Zu dieser Erkenntnis kommen auch SUEGAMA ET AL., die vier verschiedene nichtrostende Stahlpulver mittels Hochgeschwindigkeitsflammspritzen auf niedriglegiertem Stahl aufgetragen haben. Die Bewertung der Korrosionsbeständigkeit erfolgte in 3,4 % NaCl-Lösung mittels Messung des freien Korrosionspotentials, anhand linearer Polarisation und elektrochemischer Impedanzspektroskopie. Es wurde eine große Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit von der Schichtporosität, dem Vorhandensein von Mikro- und Makrorissen und nicht aufgeschmolzenen Partikeln deutlich. Diese Defekte sind wiederum abhängig von den Prozessgrößen Flammenenergie und Spritzabstand; die Schicht, die mit höchstem Spritzabstand und höchster Flammenenergie gespritzt wurde, war am korrosionsbeständigsten [122]. Den großen Einfluss der Porosität zeigen auch ZENG ET AL. in ihrer Arbeit auf. Sie vergleichen hier auch LDS-Spritzschichten mit dem Werkstoff 316L (1.4401, X2CrNiMo17-12-2) auf Stahlsubstrat, die mit einem phenolischen Versiegler verschlossen wurden, mit offenporigen Varianten. Die Schichten wurden für 25 h und 500 h einem Salzsprühnebeltest unterzogen. Die versiegelten Schichten zeigten flächige Korrosion, die unversiegelten sind im Interface zum Substrat korrodiert, was auf Kontaktkorrosion hindeutet (das Substrat verhält sich hier als Anode). Mittels Stickstoff verspritzte Schichten korrodierten weniger stark als mittels Druckluft aufgetragene, die eine größere Menge eisen- und chrombasierter Oxide aufwiesen. Die chrombasierten Oxide korrodierten weniger stark als die chromverarmte Matrix und

das eisenbasierte Oxid. Entsprechende Potentialdifferenzen wurden mittels Raster-Kelvin-Mikroskopie aufgezeigt [123]. Der Werkstoff 316L wurde auch von KURODA ET AL. mittels Hochgeschwindigkeitsflammspritzen auf niedriglegierten Stahl gespritzt. Auch hier kam es nach 72 h Immersion in künstlichem Meerwasser zu Kontaktkorrosion. Die Beschichtung wurde mit der thermisch gespritzten Nickelbasislegierung Hastelloy C verglichen, deren wesentlich bessere Korrosionsbeständigkeit u. a. auch auf eine bessere Substratanbindung und eine geringere Porosität zurückgeführt wird [124]. SÁ BRITO ET AL. beschichteten ebenfalls niedriglegierten Stahl mittels LDS und kamen zu der Erkenntnis, dass versiegelte Schichten nichtrostenden Stahls deutlich weniger stark korrodieren als offenporige [125]. SCHIEFLER FILHO ET AL. untersuchten Spritzschichten des ebenfalls in dieser Arbeit betrachteten martensitischen Chromstahls 1.4034 (X46Cr13), die mittels High-Velocity-Combustion-Wire-Spritzen, Flammspritzen und Lichtbogendrahtspritzen auf niedriglegiertem Stahl appliziert wurden. Als Zerstäubergas beim Lichtbogendrahtspritzen wurde Druckluft eingesetzt, sodass die Schichten einen relativ hohen Oxidationsgrad aufwiesen. Darüber hinaus wies die lichtbogendrahtgespritzte Schicht die höchste Porosität auf, sodass sie auch bei der Korrosionsbeständigkeit von allen Verfahren am schlechtesten abschnitt [126]. Der Werkstoff 1.4034 (X46Cr13) wurde auch von WILDEN ET AL. im Lichtbogenprozess mit unterschiedlichen Zerstäubergasdrücken verarbeitet. In den durchgeführten XRD-Messungen an den Schichten konnten eine Eisen-, Chrom- und Eisenoxidphase (Magnetit, Fe_3O_4) nachgewiesen werden. Als wesentlicher Einflussparameter zum Erhalt dichter Schichten wird der Zerstäubergasdruck genannt, wobei ein höherer Druck schnellere Spritzpartikel erzeugt. Eine Absenkung des Prozessstroms wirkt sich ebenfalls geschwindigkeitssteigernd auf den Partikelstrom aus, da pro Zeiteinheit weniger Material aufgeschmolzen und zur Substratoberfläche hin beschleunigt werden muss [109].

Die Gefahr der Kontaktkorrosion wird für die in dieser Arbeit hergestellten Schichten als sehr gering eingeschätzt. Aus den Messungen von Elementstromdichte und Ruhepotential der hochlegierten Spritzschichten wird deutlich, dass kein großer Potentialunterschied zum Aluminium-Silizium-Gussmaterial besteht. Die hohe Defektdichte der Schichten, die den elektrochemischen Charakter bestimmt, ist hier also als positiv zu betrachten. Wären Porosität und Oxidationsgrad geringer, könnte Elektrolyt noch immer zum Schicht-Substrat-Interface vordringen, die Gefahr der Kontaktkorrosion wäre nun aber deutlich höher. Die Schichten mit den Werkstoffen 1.4122 (X39CrMoV17-1) und 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) wiesen auch nach einer Woche Tauchzeit keine ausgeprägte Kontaktkorrosion in der Mischsalzlösung und den realitätsnahen künstlich hergestellten Abgaskondensaten auf. Es darf nicht außer Acht gelassen werden, dass im realen Motorbetrieb die Schichten von einem Ölfilm benetzt und auch mit Öl getränkt sind, sodass der Weg zum Schicht-Substrat-Interface für korrosive Kondensate versperrt ist und diese nur an der Oberfläche wirken können; dies belegt auch das Fallbeispiel einer korrodierten LDS-Beschichtung im Stand der Technik dieser Arbeit.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche, kommerziell verfügbare hochlegierte Spritzzusätze auf Eisenbasis mittels Lichtbogendrahtspritzens als Zylinderlaufflächen von Dieselmotoren appliziert. Ziel war die Herstellung einer Funktionsschicht mit verbesserten tribologischen Eigenschaften als bisher eingesetzte Konzepte und die Gewährleistung von Korrosionsbeständigkeit. Die Beschichtungen sollen als Alternative für bereits erfolgreich eingesetzte Schichten aus niedriglegiertem Stahl für die Applikation in Motoren untersucht werden, die in Ländern zum Einsatz kommen, in denen potentiell schwefelhaltige Kraftstoffe und Biokraftstoffe verwendet werden. Es wurden sowohl martensitische Chromstähle und ein Maraging-Stahl aufgrund ihrer hohen Verschleißbeständigkeit als auch ein austenitischer nichtrostender Stahl, ein ferritischer nichtrostender Stahl und ein Duplex-Stahl ausgewählt. Die Schichten wurden nach unterschiedlichen Honbearbeitungen mit schwacher und starker Bearbeitungskraft sowohl in ihrer Mikrostruktur (REM, TEM, EBSD, XRD) als auch in ihren mechanischen Eigenschaften (Mikrohärte, Eindringhärte, Eindringmodul) charakterisiert.

Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob das Substrat und der Spritzabstand, also die Länge des Flugweges der Spritzpartikel beim Beschichten, einen signifikanten Einfluss auf die Ausbildung des Schichtgefüges haben. Dafür wurden ausgewählte Werkstoffe zusätzlich auf GG-Buchsen unterschiedlicher Durchmesser (83 mm und 132 mm) gespritzt.

Beim Lichtbogendrahtspritzen der Martensite war eine Erstarrung mit teilweise sehr hohen Restaustenitgehalten zu beobachten, die sich stark auf das Verhalten der Beschichtungen unter tribologischer Belastung auswirkten. Der Restaustenitgehalt wurde dabei insbesondere vom Kohlenstoffgehalt der Ausgangswerkstoffe bestimmt. Hinsichtlich der tribologischen Kenngrößen Verschleiß und Fresslast hat sich die Beschichtung mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) als besonders vorteilhaft erwiesen, die im Volumen überwiegend restaustenitisch erstarrt ist (62 % RA). Das positive Verhalten unter tribologischer Beanspruchung gründet auf der Fähigkeit dieser Beschichtung, bei der Oberflächenendbearbeitung, also dem Honen, mit einer Phasenumwandlung des randnahen Restaustenits in verformungsinduzierten Martensit zu reagieren. In den bisherigen Untersuchungen wurden lediglich die unterschiedlich gehonten Beschichtungen mit dem Werkstoff 1.4122 (X39CrMo17-1) mittels TEM untersucht. Um nachzuweisen, ob bei den anderen Beschichtungen mit hohen Restaustenitgehalten (1.4034, 1.4112) ebenfalls Umwandlungsvorgänge in den Randzonen stattgefunden haben, müssen auch diese genauer betrachtet werden. Der austenitische Stahl 1.4316 (X1CrNi19-9) und der Duplex-Stahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3) wiesen einen hohen Laufbahnverschleiß gegen GDC[®]-Kolbenringsegmente, aber ein sehr gutmütiges Verhalten gegen DLC-Kolbenringsegmente auf. Hier sollte eine hochauflösende Untersuchung der sich bildenden Tribofilme bei unterschiedlichen Kolbenringen als Gegenkörper durchgeführt werden. Dazu kann Raman-, Auger- oder Röntgenspektroskopie verwendet werden.

Im Korrosionsverhalten zeigte sich, dass alle Schichten auch unter hoher Korrosionsbelastung in einem Schwefelsäureelektrolyten die Fähigkeit aufweisen, zu passivieren. Die Beständigkeit der Passivschicht war dabei in hohem Maße vom Chromgehalt der verwendeten Legierungen abhängig. In ergänzenden Messungen im Mischsalzelektrolyten und künstlich hergestellten Abgaskondensaten zeigte sich, dass keine ausgeprägte Tendenz der Kontaktkorrosion zum Aluminium-Silizium-Gusssubstrat vorliegt. Hier erweisen sich die zahlreichen Schichtungängen wie Poren, Splatgrenzflächen und Oxide als vorteilhaft, da sie das elektrochemische Ruhepotential der Schichten auf das Niveau des Substrates herabsetzen. Bisher wurde das Korrosionsverhalten der Spritzschichten lediglich auf Aluminium-Silizium-Substrat untersucht. Eine weiterführende Erörterung des Materialverhaltens auf Grauguss-Substrat für die Anwendung im LKW-Dieselmotor ist erforderlich, da hier möglicherweise die Unterschiede in den Ruhepotentialen von Schicht und Substrat zu Kontaktkorrosion führen könnten. Eine Beständigkeit im Motor muss mittels entsprechenden Dauerläufen im befeuerten Betrieb, auch unter Einwirkung von Abgaskondensaten aus Schlechtsprit, nachgewiesen werden.

Im geschleppten Motorversuch zeigte sich, dass die im Tribometer erfolgreich geprüften Beschichtungen eine im Vergleich zum Serienstand deutlich erhöhte Reibleistung (bei hohen Gleitgeschwindigkeiten und Öl-/Wassertemperaturen bis zu 400 Watt mehr Reibleistung) aufwiesen. Die vormals glatten Zylinderlaufflächen waren nach dem Schleppversuch über dem gesamten Hub und Umfang stark plastisch verformt. Um ein besseres Verständnis über das Verhalten der Laufflächen bei hohen Gleitgeschwindigkeiten zu erhalten, wurden ergänzend Messungen in einem Rotations-Reib-Verschleiß-Tribometer durchgeführt. Hier zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Reibung vom eingesetzten Gegenkörper. Die auch im Motorversuch eingesetzten GDC[®]-Kolbenringsegmente wiesen hier eine deutlich höhere Reibung auf als gegen eine Laufflächenbeschichtung aus niedriglegiertem Stahl. CrN-PVD-Kolbenringe und Kolbenringe aus nitriertem Stahl (1.4112, X90CrMoV18) wiesen eine noch höhere Reibung auf bzw. haben im Versuch nach kurzer Zeit gefressen. Dieser Zusammenhang wurde noch nicht geklärt und muss weiter untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- [1] VERORDNUNG (EG) Nr. 715/2007 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES. 20.06.2007
- [2] GOLLOCH, R.: *Downsizing bei Verbrennungsmotoren: Ein wirkungsvolles Konzept zur Kraftstoffverbrauchs-senkung*. Berlin/Heidelberg : Springer-Verlag, 2005. – ISBN 3-540-23883-2
- [3] SCHOMMERS, J. ; SCHEIB, H. ; HARTWEG, M. ; BOSLER, A.: Reibungsminimierung bei Verbrennungsmotoren. In: *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 74 (2013), Nr. 07-08
- [4] HOLMBERG, K. ; ANDERSSON, P. ; ERDEMIR, A.: Global energy consumption due to friction in passenger cars. In: *Tribology International* 47 (2012), S. 221–234
- [5] PRIEST, M. ; TAYLOR, C.M: Automobile engine tribology — approaching the surface. In: *Wear* 241 (2000), Nr. 2, S. 193–203
- [6] STAN, C.: Entwicklungstendenzen bei Ottomotoren. In: *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 63 (2002), Nr. 10, S. 862–870
- [7] SCHWADERLAPP, M. ; DOHMEN, J. ; HAUBNER, F. ; BARTHEL, R. Biwer C.: Reibungsreduzierung als Verbrauchsmaßnahme. In: *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 64 (2003), Nr. 3, S. 222–229
- [8] MAASSEN, F.J ; DOHMEN, J. ; PISCHINGER, S. ; SCHWADERLAPP, M.: Reibleistungsreduktion-Konstruktive Maßnahmen zur Verbrauchseinsparung. In: *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 66 (2008), Nr. 07-08
- [9] BEN TSUR, L.: Reduzierte Reibung durch umweltfreundliche Oberflächen- und Nanotechnologie. In: *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 69 (2008), Nr. 02
- [10] BEWILOGUA, K. ; BRÄUER, G. ; DIETZ, A. ; GÄBLER, J. ; GOCH, G. ; KARPUSCHEWSKI, B. ; SZYSZKA, B.: Surface technology for automotive engineering. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 58 (2009), Nr. 2, S. 608–627
- [11] GAND, B.: Beschichtung von Zylinderlauflächen in Aluminium-Kurbelgehäusen. In: *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 72 (2011), Nr. 02
- [12] WERNER, P. ; SCHOMMERS, J. ; BREITBACH, H. ; SPENGEL, C.: Der neue V6-Dieselmotor von Mercedes-Benz. In: *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 72 (2011), Nr. 05
- [13] BÖHM, J. ; MICHEL, M. ; BEHR T. ; HAHN, M. ; SCHWEICKERT, S.: NANOSLIDE® - Die Weiterführung der konsequenten Optimierung von Zylinderlaufbahnen bei Mercedes Benz. In: *VDI Berichte* (2012), Nr. 2163, S. 141–158
- [14] HAHN, M.: *Fortschritt-Berichte VDI Reihe 5, Grund- und Werkstoffe, Kunststoffe*. Bd. 750: *Mikrostrukturelle Veränderungen in der Zylinderlaufbahn von PKW Dieselmotoren aus Grauguss und mittels thermischer Spritzverfahren hergestellter Stahlschichten*. Als Ms. gedr. Düsseldorf : VDI-Verlag. – ISBN 978-3-18-375005-4
- [15] KADOHIRO, T. ; AMANO, M. ; GUSTKE, M. ; PANNWITZ, M. ; BARTOSZEK, M. ; MARTIN, A.: Acid and Corrosion - Robustness of Components in the EGR- and Exhaust Loop Depending on EGR Concept and Fuel Quality. In: *Emission Control, Dresden, Tagungsband* (2008). 355–374
- [16] JAKOBS, R.: Einflußgrößen beim Zylinder (Zwickel) - Verschleiß von Personenwagen-Dieselmotoren. In: *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 44 (1983), S. 477–482

- [17] JESS, A. ; WASSERSCHIED, P.: Tiefentschwefelte Kraftstoffe. In: *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung* 14 (2002), Nr. 3, S. 145–154
- [18] KABE, T. ; ISHIARA, A. ; QIAN, W.: *Hydrodesulfurisation and hydrodenitrogenation*. Chichester : Wiley, 1999. – ISBN 978–3–527–30116–4
- [19] QI, D.H ; GENG, L.M ; CHEN, H. ; BIAN, Y.ZH ; LIU, J. ; REN, X.CH: Combustion and performance evaluation of a diesel engine fueled with biodiesel produced from soybean crude oil. In: *Renewable Energy* 34 (2009), Nr. 12, S. 2706–2713
- [20] NABI, Md N. ; RAHMAN, Md M. ; AKHTER, Md S.: Biodiesel from cotton seed oil and its effect on engine performance and exhaust emissions. In: *Applied Thermal Engineering* 29 (2009), Nr. 11-12, S. 2265–2270
- [21] DÍAZ-BALLOTE, L. ; LÓPEZ-SANSORES, J.F ; MALDONADO-LÓPEZ, L. ; GARFIAS-MESIAS, L.F: Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel. In: *Electrochemistry Communications* 11 (2009), Nr. 1, S. 41–44
- [22] HASEEB, A.S.M.A ; SIA, S.Y ; FAZAL, M.A ; MASJUKI, H.H: Effect of temperature on tribological properties of palm biodiesel. In: *Energy* 35 (2010), Nr. 3, S. 1460–1464
- [23] GONZÁLEZ PRIETO, L.E ; SORICHETTI, P.A ; ROMANO, S.D: Electric properties of biodiesel in the range from 20Hz to 20MHz. Comparison with diesel fossil fuel. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008), Nr. 13, S. 3531–3537
- [24] TRAKARNPRUK, W. ; PORNTANGJITLIKIT, S.: Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. In: *Renewable Energy* 33 (2008), Nr. 7, S. 1558–1563
- [25] FAZAL, M.A ; HASEEB, A.S.M.A ; MASJUKI, H.H: Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. In: *Fuel Processing Technology* 91 (2010), Nr. 10, S. 1308–1315
- [26] FAZAL, M.A ; HASEEB, A.S.M.A ; MASJUKI, H.H: Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011), Nr. 2, S. 1314–1324
- [27] RICHARDSON, D. E.: Review of Power Cylinder Friction for Diesel Engines. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 122 (2000), Nr. 4, S. 506
- [28] JOST, H.P: *Committee on Tribology Report, 1966-67*. H.M. Stationery Office, 1968
- [29] CZICHOS, H. ; HABIG, K.-H: *Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*. Wiesbaden : Springer-Verlag, 2010
- [30] BASSHUYSEN, R. van: *Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven*. 6. Wiesbaden : Vieweg+Teuber, 2012 (ATZ/MTZ-Fachbuch). – ISBN 3834815497
- [31] STRIBECK, R.: Die wesentlichen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager. In: *Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure* (1902), Nr. 36, S. 1342–1348
- [32] ZUM GAHR, K.-H: *Tribology series*. Bd. 10: *Microstructure and wear of materials*. Amsterdam/New York : Elsevier, 1987. – ISBN 978–0–444–42754–0

- [33] SOMMER, K. ; HEINZ, R. ; SCHÖFER, J.: *Verschleißschäden metallischer Werkstoffe: Tribologische Grundlagen, Verschleißtypen, Schadensbilder*. 1. Wiesbaden : Teubner, 2007 (Praxis Werkzeugtechnik). – ISBN 978-3835101265
- [34] HOLDIK, K. ; HARTWEG, M. ; MICHEL, M. ; BEHR, T. ; ZOLT, R. d. ; BÖHM, J. ; SPENNE-MANN, F.: 125 Jahre Automobil - Daimlers LDS-Zylinderlaufbahn eröffnet ein neues Kapitel im Motorenbau. In: *Thermal Spray Bulletin* (2011), Nr. 4, S. 46–50
- [35] SCHNEIDER, S. ; SCHREER, K. ; EHNIS, H. ; SPANGENBERG, S.: Systemvergleich von Aluminium- und Stahlkolben für Pkw-Dieselmotoren. In: *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 74 (2013), Nr. 10, S. 768–773
- [36] HARRER, J. ; BABERG, A. ; MERGLER, H.: Moderne Kolbenwerkstoffe und Kolbenkonstruktionen für Pkw-Diesel-Anwendungen: Aluminiumkolben versus Stahlkolben. In: LIEBL, Johannes (Hrsg.): *Internationaler Motorenkongress 2014*. Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014 (Proceedings). – ISBN 978-3-658-05015-3
- [37] PISCHINGER, Rudolf ; KLELL, Manfred ; SAMS, Theodor: *Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine*. 3. Wien/New York : Springer, 2009 (Der Fahrzeugantrieb). – ISBN 3211992766
- [38] ESSER, J. ; LINDE, R. ; MÜNCHOW, F.: Diamantbewehrte Laufschrift für Kompressionsringe. In: *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 65 (2004), Nr. 7-8, S. 582–585
- [39] WAESCHE, R. Hartelt M. ; WEIHNACHT, v.: Influence of counterbody material on wear of ta-C coatings under fretting conditions at elevated temperatures. In: *Wear* 267 (2009), Nr. 12, S. 2208–2215
- [40] ERDEMIR, A. ; BINDAL, C. ; PAGAN, J. ; WILBUR, P.: Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen. In: *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995), S. 559–563
- [41] ERDEMIR, A. ; FENSKE, G. R.: Tribological Performance of Diamond and Diamondlike Carbon Films at Elevated Temperatures. In: *Tribology Transactions* 39 (1996), Nr. 4, S. 787–794
- [42] ERDEMIR, A. ; HALTER, M. ; FENSKE, G. R. ; ZUIKER, C. ; CSENSITS, R. ; KRAUSS, A. R. ; GRUEN, D. M.: Friction and Wear Mechanisms of Smooth Diamond Films During Sliding in Air and Dry Nitrogen. In: *Tribology Transactions* 40 (1997), Nr. 4, S. 667–675
- [43] AFFENZELLER, J. ; GLÄSER, J.: *Lagerung und Schmierung von Verbrennungsmotoren*. Springer-Verlag, 1996
- [44] LEONHARDT, H. ; REDERS, K. ; FROBÖSE, E. ; MÜLLER ; H.D. ; NULL, V. ; MILLER, J. ; BUSSE, P.: *Shell Motorenöl-Lexikon*. 2004
- [45] MOLLENHAUER, K. ; TSCHÖKE, H.: *Handbuch Dieselmotoren*. Springer-Verlag, 2007
- [46] BERG, M.: *Haus der Technik Fachbuch*. Bd. 103: *Ölkreislauf von Verbrennungsmotoren III*. Renningen : Expert, 2009. – ISBN 3816929079
- [47] BRAESS, H.-H: *Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik ; mit 122 Tabellen*. 6. Wiesbaden : Vieweg & Teubner, 2011 (ATZ-MTZ Fachbuch). – ISBN 978-3-8348-1011-3
- [48] BACH, F.-W ; LUGSCHEIDER, E.: *Fachbuchreihe Schweißtechnik*. Bd. 139: *Handbuch der thermischen Spritztechnik: Technologien - Werkstoffe - Fertigung*. Düsseldorf : Verl. für Schweißen und Verwandte Verfahren, DVS-Verl., 2002. – ISBN 978-3-87155-186-4

- [49] BEER, S.: *Die Bibliothek der Technik*. Bd. 278: *Aluminium-Motorblöcke: Konstruktionen, Werkstoffe, Gießverfahren und Zylinderlauflächen-Technologien für Leichtbau-Pkw-Motoren*. 2. Landsberg/München : Verl. Moderne Industrie and Süddt. Verl. onpact, 2011. – ISBN 3862360156
- [50] KOMPA, A.: *Untersuchungen des tribologischen Verhaltens des Systems Kolbenring gegen Zylinderlaufläche mittels Modelltests*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2003
- [51] FUCHS, H. ; WAPPELHORST, M.: Leichtmetallwerkstoffe für hochbelastete Motorblöcke und Zylinderköpfe. In: *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 64 (2003), Nr. 10, S. 868–875
- [52] SAHOO, P. ; DAS, S.K: Tribology of electroless nickel coatings – A review. In: *Materials & Design* 32 (2011), Nr. 4, S. 1760–1775
- [53] KÖHLER, E. ; LENKE, I. ; NIEHUES, J.: LOKASIL® – eine bewährte Technologie für Hochleistungsmotoren – im Vergleich zu anderen Konzepten. In: VDI-GESELLSCHAFT WERKSTOFF-TECHNIK (Hrsg.): *VDI-Berichte 1612. Zylinderlaufläche, Hochleistungskolben, Pleuel: Innovative Systeme im Vergleich*. Düsseldorf : VDI Verlag GmbH, 2001
- [54] SCHOOP, M. U.: *Verfahren zur Herstellung von dichten metallischen Schichten*. 1909
- [55] BACH, Fr.-W ; MÖHWALD, K. ; LAARMANN, A. ; WENZ, T.: *Moderne Beschichtungsverfahren*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005. – ISBN 3527309772
- [56] *Handbook of Thermal Spray Technology*. Materials Park and OH : ASM International, 2004. – ISBN 0871707950
- [57] HOLLECK, H.: Material selection for hard coatings. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 4 (1986), Nr. 6, S. 2661
- [58] BOBZIN, K.: *Oberflächentechnik für den Maschinenbau*. 1. Weinheim : Wiley-VCH, 2012
- [59] FAUCHAIS, P. L. ; HEBERLEIN, J. V. R. ; BOULOS, M. I.: *Thermal Spray Fundamentals*. Boston : Springer US, 2014. – ISBN 978-0-387-28319-7
- [60] FLORES, G.: *Grundlagen und Anwendungen des Honens*. Essen : Vulkan-Verl., 1992. – ISBN 3-8027-2904-8
- [61] KLOCKE, F. ; KÖNIG, W.: *Fertigungsverfahren*. 4. Berlin and Heidelberg and New York : Springer, 2005. – ISBN 3-540-23496-9
- [62] PAUCKSCH, E.: *Zerspantechnik: Prozesse, Werkzeuge, Technologien ; mit 45 Tabellen*. 12. Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2008. – ISBN 978-3-8348-0279-8
- [63] SCHERGE, M. ; PÖHLMANN, K. ; GERVÉ, A.: Wear measurement using radionuclide-technique (RNT). In: *Wear* 254 (2003), Nr. 9, S. 801–817
- [64] SURYANARAYANA, C.: The structure and properties of nanocrystalline materials: Issues and concerns. In: *JOM* 54 (2002), Nr. 9, S. 24–27
- [65] RIGNEY, D.A ; FU, X.Y ; HAMMERBERG, J.E ; HOLIAN, B.L ; FALK, M.L: Examples of structural evolution during sliding and shear of ductile materials. In: *Scripta Materialia* 49 (2003), Nr. 10, S. 977–983
- [66] RIGNEY, D.A ; CHEN, L.H ; NAYLOR, M.G.S ; ROSENFELD, A.R: Wear processes in sliding systems. In: *Wear* 100 (1984), Nr. 1-3, S. 195–219

- [67] RIGNEY, D.A: Transfer, mixing and associated chemical and mechanical processes during the sliding of ductile materials. In: *Wear* 245 (2000), Nr. 1-2, S. 1–9
- [68] BÜSCHER, R. ; FISCHER, A.: The pathways of dynamic recrystallization in all-metal hip joints. In: *Wear* 259 (2005), Nr. 7-12, S. 887–897
- [69] BÜSCHER, R. ; GLEISING, B. ; DUDZINSKI, W. ; FISCHER, A.: The effects of subsurface deformation on the sliding wear behaviour of a microtextured high-nitrogen steel surface. In: *Wear* 257 (2004), Nr. 3-4, S. 284–291
- [70] FISCHER, A.: Subsurface microstructural alterations during sliding wear of biomedical metals. Modelling and experimental results. In: *Computational Materials Science* 46 (2009), Nr. 3, S. 586–590
- [71] POURZAL, R. ; THEISSMANN, R. ; MORLOCK, M. ; FISCHER, A.: Micro-structural alterations within different areas of articulating surfaces of a metal-on-metal hip resurfacing system. In: *Wear* 267 (2009), Nr. 5-8, S. 689–694
- [72] POURZAL, R. ; THEISSMANN, R. ; WILLIAMS, S. ; GLEISING, B. ; FISHER, J. ; FISCHER, A.: Subsurface changes of a MoM hip implant below different contact zones. In: *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2 (2009), Nr. 2, S. 186–191
- [73] LANDOLT, D. ; MISCHLER S.: *Tribocorrosion of passive metals and coatings*. Cambridge : Woodhead Pub, 2011 (Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering). – ISBN 978–1–84569–966–6
- [74] DIENWIEBEL, M. ; PÖHLMANN, K. ; SCHERGE, M.: Origins of the wear resistance of AlSi cylinder bore surfaces studies by surface analytical tools. In: *Tribology International* 40 (2007), Nr. 10-12, S. 1597–1602
- [75] SHAKHVOROSTOV, D. ; GLEISING, B. ; BÜSCHER, R. ; DUDZINSKI, W. ; FISCHER, A. ; SCHERGE, M.: Microstructure of tribologically induced nanolayers produced at ultra-low wear rates. In: *Wear* 263 (2007), Nr. 7-12, S. 1259–1265
- [76] KELLER, J. ; FRIDRICI, V. ; KAPSA, Ph ; VIDALLER, S. ; HUARD, J.F: Influence of chemical composition and microstructure of gray cast iron on wear of heavy duty diesel engines cylinder liners. In: *Wear* 263 (2007), Nr. 7-12, S. 1158–1164
- [77] CHEN, M. ; MENG-BURANY, X. ; PERRY, T.A ; ALPAS, A.T: Micromechanisms and mechanics of ultra-mild wear in Al–Si alloys. In: *Acta Materialia* 56 (2008), Nr. 19, S. 5605–5616
- [78] KEHRWALD, B. ; KOPNARSKI, M.: *Tribomutation, Zylinderzwickel: Vorhaben Nr. 616, Untersuchung der Vorgänge in tribologischen Systemen während des Einlaufs ; Abschlußbericht*. Frankfurt am Main : Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen, 1999
- [79] SCHERGE, M.: *Tribomutation II: Vorhaben Nr. 716, Tribomutation von Werkstoffoberflächen im Motorenbau am Beispiel des Zylinderzwickels II ; Abschlussbericht*. Frankfurt am Main : Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen, 2005
- [80] BÜSCHER, Robin: *Fortschritt-Berichte VDI Reihe 17, Biotechnik, Medizintechnik*. Bd. 256: *Gefügeumwandlungen und Partikelbildung in künstlichen Metall/Metall-Hüftgelenken*. Als Ms. gedr. Düsseldorf : VDI-Verl, 2005. – ISBN 3183256177
- [81] HAHN, M. ; THEISSMANN, R. ; GLEISING, B. ; DUDZINSKI, W. ; FISCHER, A.: Microstructural alterations within thermal spray coatings during highly loaded diesel engine tests. In: *Wear* 267 (2009), Nr. 5-8, S. 916–924

- [82] HAHN, M. ; BAUER, Ch ; THEISSMANN, R. ; GLEISING, B. ; DUDZINSKI, W. ; FISCHER, A.: The impact of microstructural alterations at spray coated cylinder running surfaces of diesel engines – Findings from motor and laboratory benchmark tests. In: *Wear* 271 (2011), Nr. 9-10, S. 2599–2609
- [83] LANDOLT, D.: *Corrosion and surface chemistry of metals*. 1. Lausanne : EPFL Press, 2007 (Engineering sciences. Materials). – ISBN 9782940222117
- [84] BRIEHL, H.: *Chemie der Werkstoffe*. 2. Wiesbaden : Teubner, 2008 (Lehrbuch : Chemie). – ISBN 3835102230
- [85] HORNBOGEN, E. Warlimont H.: *Metallkunde: Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen*. 4. Berlin & Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2001
- [86] WEISSBACH, W.: *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung ; mit 248 Tabellen*. 18. Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2012 (Studium). – ISBN 978-3-8348-8318-6
- [87] WENDLER-KALSCH, E. ; GRÄFEN, H.: *Korrosionsschadenkunde*. Berlin : Springer, 1998 (VDI-Buch). – ISBN 978-3642304309
- [88] KAESCHE, H.: *Die Korrosion der Metalle*. Berlin & Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1990. – ISBN 978-3-642-18427-7
- [89] ANTUSCH, S. ; DIENWIEBEL, M. ; NOLD, E. ; ALBERS, P. ; SPICHER, U. ; SCHERGE, M.: On the tribochemical action of engine soot. In: *Wear* 269 (2010), Nr. 1-2, S. 1–12
- [90] ESANGBEDO, C. ; BOEHMAN, A.L ; PEREZ, J.M: Characteristics of diesel engine soot that lead to excessive oil thickening. In: *Tribology International* 47 (2012), S. 194–203
- [91] YAHAGI, Y.: Corrosive wear of diesel engine cylinder bore. In: *Tribology International* 20 (1987), Nr. 6, S. 365–373
- [92] DEMMERLE, R. ; BARROW, S. ; JAQUET, D.: New Insights into the Piston Running Behaviour of Sulzer Large Bore Diesel Engines. In: *CIMAC Kongress Hamburg* (2001)
- [93] SAUTERMEISTER, F.A ; PRIEST, M. ; LEE, P.M ; FOX, M.F: Impact of sulphuric acid on cylinder lubrication for large 2-stroke marine diesel engines: Contact angle, interfacial tension and chemical interaction. In: *Tribology International* 59 (2013), S. 47–56
- [94] BÜRCEL, R. ; MAIER, H. J. ; NIENDORF, T.: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik: Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*. 4. Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2011 (Praxis). – ISBN 978-3-8348-1388-6
- [95] HOLMBERG, K. ; MATTHEWS, A.: *Tribology series*. Bd. 28: *Coatings tribology: Properties, techniques and applications in surface engineering*. Amsterdam : Elsevier, 1994. – ISBN 0444888705
- [96] BUNGARDT, K. ; KUNZE, E. ; HORN, E.: Untersuchungen über den Aufbau des Systems Eisen-Chrom-Kohlenstoff. In: *Archiv f.d. Eisenhüttenwesen* 29 (1958), Nr. 3, S. 193–203
- [97] BERNS, H. ; THEISEN, W.: *Eisenwerkstoffe: Stahl und Gusseisen ; mit 45 Tabellen*. 3. Berlin and Heidelberg and New York : Springer, 2006. – ISBN 3540297928
- [98] HAHN, M. ; FISCHER, A.: Characterization of Thermal Spray Coatings for Cylinder Running Surfaces of Diesel Engines. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (2010), Nr. 5, S. 866–872

- [99] ESHELBY, J. D.: The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 241 (1957), Nr. 1226, S. 376–396
- [100] KRÖNER, E.: Berechnung der elastischen Konstanten des Vielkristalls aus den Konstanten des Einkristalls. In: *Z. Physik (Zeitschrift für Physik)* 151 (1958), Nr. 4, S. 504–518
- [101] DOERNER, M.F ; NIX, W.D: A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. In: *Journal of Materials Research* 1 (1986), Nr. 04, S. 601–609
- [102] OLIVER, W.C ; PHARR, G.M: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. In: *Journal of Materials Research* 7 (1992), Nr. 06, S. 1564–1583
- [103] GÖKEN, M.: *Nanostruktur, Grenzflächen und lokale mechanische Eigenschaften moderner metallischer Werkstoffe*. Osnabrück : Der Andere Verlag, 2002
- [104] FISCHER-CRIPPS, A.C: *Introduction to contact mechanics*. 2. New York : Springer, 2007 (Mechanical engineering series). – ISBN 978-0-387-68188-7
- [105] FISCHER-CRIPPS, A. C.: *Nanoindentation*. 3. New York : Springer, 2011 (Mechanical engineering series). – ISBN 978-1-4419-9871-2
- [106] KARIMI, A. ; MARTIN, J. L.: Cavitation erosion of materials. In: *International Metals Reviews* 31 (1986), Nr. 1, S. 1–26
- [107] AN, J.: *Bestimmung der Schmierungs- und Reibungsverhältnisse im Kontakt Kolbenring gegen Zylinderlaufbahn von Verbrennungsmotoren in einem Modelltribometer*. Bochum, Ruhr-Universität Bochum, Diss., 2014
- [108] JIN, G. ; XU, B. ; WANG, H. ; LI, Q. ; WEI, S.: Microstructure and tribological properties of stainless steel coatings sprayed by two methods based on spraying. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2007), Nr. 9-11, S. 5261–5263
- [109] WILDEN, J. ; BERGMANN, J. P. ; JAHN, S. ; KNAPP, S. ; RODIJNEN, F. ; FISCHER, G.: Investigation about the Chrome Steel Wire Arc Spray Process and the Resulting Coating Properties. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (2007), Nr. 5-6, S. 759–767
- [110] RABIEI, A. ; MUMM, D.R ; HUTCHINSON, J.W ; SCHWEINFEST, R. ; RÜHLE, M. ; EVANS, A.G: Microstructure, deformation and cracking characteristics of thermal spray ferrous coatings. In: *Materials Science and Engineering: A* 269 (1999), Nr. 1-2, S. 152–165
- [111] HALL, E. O.: The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. In: *Proceedings of the Physical Society. Section B* 64 (1951), Nr. 9, S. 747–753
- [112] KIM, H. ; KWEON, Y.: The effects of retained austenite on dry sliding wear behavior of carburized steels. In: *Wear* 193 (1996), Nr. 1, S. 8–15
- [113] YANG, G.H ; GARRISON, W.M: A comparison of microstructural effects on two-body and three-body abrasive wear. In: *Wear* 129 (1989), Nr. 1, S. 93–103
- [114] SCHATTAUER, A.: *Prozessentwicklung und Charakterisierung einer anodisch-keramisierten Al-Zylinderlaufbahn unter tribologischen Aspekten zur Reduzierung der CO₂ - Emissionen*. Dresden, Technische Universität Dresden, Diss., 2009

- [115] EDRISY, E. ; PERRY, T. ; CHENG, Y.T ; ALPAS, A.T: Wear of thermal spray deposited low carbon steel coatings on aluminum alloys. In: *Wear* 251 (2001), Nr. 1-12, S. 1023–1033
- [116] EDRISY, A. ; PERRY, T. ; ALPAS, A.T: Investigation of scuffing damage in aluminum engines with thermal spray coatings. In: *Wear* 259 (2005), Nr. 7-12, S. 1056–1062
- [117] ABDULLAH TASDEMIR, H. ; WAKAYAMA, M. ; TOKOROYAMA, T. ; KOUSAKA, H. ; UMEHARA, N. ; MABUCHI, Y. ; HIGUCHI, T.: Wear behaviour of tetrahedral amorphous diamond-like carbon (ta-C DLC) in additive containing lubricants. In: *Wear* 307 (2013), Nr. 1-2, S. 1–9
- [118] KAEWSAI, D. ; WATCHARAPASORN, A. ; SINGJAI, P. ; WIROJANUPATUMP, S. ; NIRANATLUMPONG, P. ; JIANSIRISOMBOON, S.: Thermal sprayed stainless steel/carbon nanotube composite coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 205 (2010), Nr. 7, S. 2104–2112
- [119] SONG, E. Hwang B. ; LEE, S. ; KIM, N. ; AHN, J.: Correlation of microstructure with hardness and wear resistance of stainless steel blend coatings fabricated by atmospheric plasma spraying. In: *Materials Science and Engineering: A* 429 (2006), Nr. 1-2, S. 189–195
- [120] DALLAIRE, S. ; LEGOUX, J. G. ; LEVERT, H.: Abrasion wear resistance of arc-sprayed stainless steel and composite stainless steel coatings. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 4 (1995), Nr. 2, S. 163–168
- [121] HOFMAN, R. ; VREIJLING, M.P.W ; FERRARI, G.M ; WIT, J.H.W d.: Electrochemical Methods for Characterisation of Thermal Spray Corrosion Resistant Stainless Steel Coatings. In: *Materials Science Forum* 289-292 (1998), S. 641–654
- [122] GUILMANY, J.M ; FERNÁNDEZ, J. ; ESPALLARGAS, N. ; SUEGAMA, P.H ; BENEDETTI, A.V: Influence of spraying parameters on the electrochemical behaviour of HVOF thermally sprayed stainless steel coatings in 3.4% NaCl. In: *Surface and Coatings Technology* 200 (2006), Nr. 9, S. 3064–3072
- [123] ZENG, Z. ; SAKODA, N. ; TAJIRI, T.: Corrosion Behavior of Wire-Arc-Sprayed Stainless Steel Coating on Mild Steel. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2006), Nr. 3, S. 431–437
- [124] KURODA, S. ; FUKUSHIMA, T. ; SASAKI, M. ; KODAMA, T.: Microstructure and Corrosion Resistance of HVOF Sprayed 316L Stainless Steel and Hastelloy C Coatings. In: *MATERIALS TRANSACTIONS* 43 (2002), Nr. 12, S. 3177–3183
- [125] SÁ BRITO, V.R.S ; BASTOS, I.N ; COSTA, H.R.M: Corrosion resistance and characterization of metallic coatings deposited by thermal spray on carbon steel. In: *Materials & Design* 41 (2012), S. 282–288
- [126] SCHIEFLER FILHO, M. F. O. ; BUSCHINELL I, A. J. A. ; GÄRTNER, F. ; KIRSTEN, A. ; VOYER, J. ; KREYE, H.: Influence of process parameters on the quality of thermally sprayed X46Cr13 stainless steel coatings. In: *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering* 26 (2004), Nr. 1, S. 98–106

Akronyme

A	Austenit
Ag	Silber
AgCl	Silber(I)-chlorid
AGR	Abgasrückführung
Al	Aluminium
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
BRIC	Sammelbegriff für die Länder Brasilien, Russland, Indien und China
C	Kohlenstoff
CaCl ₂	Kalziumchlorid
CKS®	Chrom-Keramik-Schicht, mit Korundpartikeln bewehrte Hartschromschicht für Kolbenringe, FEDERAL MOGUL BURSCHEID GMBH
Co	Cobalt
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cr	Chrom
CrN	Chrom(III)-nitrid
Cu	Kupfer
DLC	<i>Diamond-Like Carbon</i> , Diamantähnliche Kohlenstoffschicht
EBSD	<i>Electron Backscatter Diffraction</i> , Rückstreuelektronen-Kikuchi-Beugung
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EFTEM	<i>energy filtered transmission electron microscopy</i> , Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie
EG	Europäische Gemeinschaft
F	Ferrit
FeCl ₂	Eisen(II)-chlorid
FeSO ₄	Eisen(II)-sulfat
FIB	Focused Ion Beam
FSD	<i>Forward Scatter Detector</i> , Detektor für vorwärts gestreute Elektronen, dessen Dioden um den Phosphorschirm eines EBSD-Detektors angeordnet sind
GDC®	<i>Goetze Diamond Coating</i> , mit Diamantpartikeln bewehrte Hartschromschicht für Kolbenringe, FEDERAL MOGUL BURSCHEID GMBH

GG	Grauguss
H	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
H ₂ SO ₃	schweflige Säure
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HCl	Salzsäure
HNO ₃	Salpetersäure
HVOF	<i>High Velocity Oxy-Fuel Spraying</i> , Hochgeschwindigkeitsflammspritzen
IFQC	<i>International Fuel Quality Center</i>
KDM	Korndurchmesser
KF	Kornfläche
LDS	Lichtbogendrahtspritzen
M	Martensit
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
NaCl	Natriumchlorid
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
Ni	Nickel
O	Sauerstoff
OES	Optische Emissionsspektroskopie
OT	oberer Totpunkt (Kolbenoberseite ist nah am Zylinderkopf)
Pb	Blei
PKW	Personenkraftwagen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i> , physikalische Gasphasenabscheidung
RA	Restaustenit
REM	Rasterelektronenmikroskop
RGV	Reversierender Gleitverschleiß
RON	<i>Research Octane Number</i> , Researchoktanzahl (ROZ)

SA	Spritzabstand
SCE	Kalomelelektrode, <i>Saturated Calomel Reference Electrode</i>
SHE	<i>Standard Hydrogen Electrode</i> , Standard-Wasserstoffelektrode
Si	Silizium
Sn	Zinn
SO ₂	Schwefeldioxid
SRV	Schwing-Reib-Verschleiß
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> , Rastertransmissions-Elektronenmikroskopie
ta-C	wasserstofffreier amorpher Kohlenstoff mit tetraedrischer Elektronenanordnung
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
Ti	Titan
UT	unterer Totpunkt (Kolbenoberseite ist entfernt vom Zylinderkopf)
WS	Wirksumme
ZnDTP	Zinkdithiophosphat

Einheiten und Formelzeichen

Griechische Buchstaben

α	Durchtrittsfaktor	
ΔG	Änderung der freien GIBBS'schen Enthalpie	J
μm	Mikrometer, Längenmaß	
ν	Poissonzahl	

Lateinische Buchstaben

A_{SRV}	Druckwirksame Fläche des Kolbenringsegments im SRV-Versuch	mm^2
a	Aktivität	mol L^{-1}
a_{Kav}	Amplitude der Sonotrode	μm
A_{p}	projizierte Fläche	μm^2
a_{r}	Axiale Ringhöhe des Kolbenringsegments im SRV-Versuch	mm
a^*	druckentlastende Fläche des Kolbenringsegments im SRV-Versuch	mm^2
bar	Bar, Einheit des Drucks	
b_{l}	Breite des Zylinderlaufbahnsegments im SRV-Versuch	mm
E	Elastizitätsmodul	GPa
E_{d}	Durchbruchspotential	mV
E_{korrr}	freies Korrosionspotential	mV
E_{pass}	Passivierungspotential	mV
E_{r}	Ruhepotential	mV
E_{r}	reduzierter Elastizitätsmodul	GPa
F	Faradaykonstante	C mol^{-1}
F_{max}	maximale Prüfkraft im Indentationsversuch	mN
F_{N}	Normalkraft im SRV-Versuch	N
F_{R}	Reibkraft	N
f_{Kav}	Amplitudenfrequenz	kHz
f_{SRV}	Frequenz im SRV-Versuchs	Hz
kg	Kilogramm	
h_{c}	Kontakttiefe	μm
H_{IT}	Eindringhärte	GPa
h_{l}	Höhe des Zylinderlaufbahnsegments im SRV-Versuch	mm
i	Stromdichte	A m^{-2}
i_0	Austauschstromdichte	A m^{-2}
I_{Austenit}	Intensität der Austenit-Interferenz bei der röntgenographischen Restaustenitanalyse	
I_{Ferrit}	Intensität der Ferrit-Interferenz bei der röntgenographischen Restaustenitanalyse	
I_{pass}	Passivstromdichte	$\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$
j	stöchiometrischer Koeffizient	
l	Länge eines Kolbenringsegments im SRV-Versuch	mm
l_{l}	Länge des Zylinderlaufbahnsegments im SRV-Versuch	mm
N	Newton, Einheit der Kraft	
n	Anzahl der übertragenden Ladungsträger	

n_i	Stoffmenge	mol
N_{Motor}	Motordrehzahl	min^{-1}
nm	Nanometer, Längenmaß	
p	Brennraumdruck	bar
P_e	effektive Leistung	kW
P_i	indizierte Leistung	kW
P_{me}	effektiver Mitteldruck	bar
P_{mi}	indizierter Mitteldruck	bar
P_{mr}	Reibmitteldruck	bar
ppm	parts per million, Teile von einer Million	
Q	elektrische Ladung	C
R	universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$R_{\text{Austenit}(\text{hkl})}$	Intensitätsfaktor der Austenit-Interferenz bei der röntgenographischen Restaustenitanalyse	
r_a	Krümmungsradius des Kolbenringsegments im SRV-Versuch	mm
$R_{\text{Ferrit}(\text{hkl})}$	Intensitätsfaktor der Ferrit-Interferenz bei der röntgenographischen Restaustenitanalyse	
r_s	Krümmungsradius des Kolbenringsegments im SRV-Versuch	mm
S	Kontaktsteifigkeit	N m^{-1}
S_1^{hkl}	diffraktionselastische Konstante	
$\frac{1}{2}S_2^{\text{hkl}}$	diffraktionselastische Konstante	
s_k	Breite des Kolbenringsegments im SRV-Versuch	mm
s_{Kav}	Abstand Sonotrodenspitze – Probe	mm
r_l	Krümmungsradius des Zylinderlaufbahnsegments im SRV-Versuch	mm
s_l	Bogenlänge des Zylinderlaufbahnsegments im SRV-Versuch	mm
s_s	Bogenlänge des Kolbenringsegments im SRV-Versuch	mm
s_{SRV}	Hub im SRV-Versuch	mm
T	absolute Temperatur	K
T_{Wasser}	Temperatur des Wassers im Kavitationsversuch	°C
T_{SRV}	Temperatur im SRV-Versuch	°C
U	Elektrodenpotential	V
U^0	Standardpotential	V
U_{rev}	Redoxpotential	V
V_H	Hubvolumen	cm^3
w	Radiale Wandstärke des Kolbenringsegments im SRV-Versuch	mm
w_{SRV}	Verschleißweg im SRV-Versuch	km
z	elektrische Ladungszahl	